

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09222511 A

(43) Date of publication of application: 26 . 08 . 97

(51) Int. Cl

G02B 5/30
G02F 1/1335

(21) Application number: 08031507

(22) Date of filing: 20 . 02 . 96

(71) Applicant: NIPPON OIL CO LTD

(72) Inventor: TAKAGI AKIRA
KOMATSU SHINICHI
MAZAKI HITOSHI
KOBORI YOSHIHIRO

(54) PRODUCTION OF COMPENSATOR FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently produce a compensator for a liquid crystal display element having excellent thermal stability and reliability at high temp.

SOLUTION: A planer condensed cyclic compd. having six or more phenyl-type hydroxyl groups in one molecule, an acetylating agent, and several kinds of carboxylic compds. having >6 carbon atoms are supplied to a

reaction system to cause acetylation reaction of the phenyl-type hydroxyl groups, while the reaction between the acetyl groups obtd. by the first reaction and the carboxylic compds. present in the reaction system is made to proceed to release acetic acid in the same reaction system. The obtd. reaction product is used as the substantial component of a discotic liquid crystal material, which is applied on a counter substrate, heat treated and cooled to obtain a compensator for a liquid crystal display element.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-222511

(43)公開日 平成9年(1997)8月26日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 2 B 5/30

G 0 2 F 1/1335

識別記号

府内整理番号

5 1 0

F I

G 0 2 B 5/30

G 0 2 F 1/1335

技術表示箇所

5 1 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 21 頁)

(21)出願番号

特願平8-31507

(22)出願日

平成8年(1996)2月20日

(71)出願人 000004444

日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72)発明者

高木 彰

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者

小松 伸一

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者

真崎 仁詩

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

(74)代理人

弁理士 斎藤 武彦 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶表示素子用補償板の製造方法

(57)【要約】

【課題】 热安定性、高温信頼性に優れた液晶表示素子
用補償板を効率的に製造する。

【解決手段】 1分子中に6個以上のフェノール性ヒド
ロキシル基を有する平面状縮合環化合物とアセチル化剤
と炭素数6以上の複数種のカルボン酸化合物とを反応系
に供し、フェノール性ヒドロキシル基のアセチル化反応
を生起させると共に、該反応によって得られたアセチル
基と反応系に共存するカルボン酸化合物との脱酢酸反応
を同一反応系内で進行せしめることによって得られた反
応生成物より実質上構成されるディスコティック液晶材
料を配向基板上に塗布し、次いで熱処理し、冷却するこ
とによって液晶表示素子用補償板を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子中に6個以上のフェノール性ヒドロキシル基を有する1種もしくは複数種の平面状縮合環化合物とアセチル化剤と炭素数6以上の複数種のカルボン酸化合物とを反応系に供し、フェノール性ヒドロキシル基のアセチル化反応を生起させると共に、該反応によって得られたアセチル基と反応系に共存するカルボン酸化合物との脱酢酸反応を同一反応系内で進行せしめることによって得られた反応生成物より実質上構成されるディスコティック液晶材料を配向基板上に塗布し、次いで熱処理し、冷却することを特徴とする液晶表示素子用補償板の製造方法。

【請求項2】 ディスコティック液晶材料が、1分子中に6個以上のフェノール性ヒドロキシル基を有する1種もしくは複数種の平面状縮合環化合物とアセチル化剤と炭素数6以上の複数種のカルボン酸化合物との反応において、反応開始時点から反応終了時点までの全反応時間中の $1/3 \sim 9/10$ の後記反応時間においては、反応条件を減圧下または不活性ガス気流下において反応を行うことにより得られる反応生成物より実質上構成されることを特徴とする請求項1記載の液晶表示素子用補償板の製造方法。

【請求項3】 1分子中に6個以上のフェノール性ヒドロキシル基を有する平面状縮合環化合物が、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンであることを特徴とする請求項1または2記載の液晶表示素子用補償板の製造方法。

【請求項4】 炭素数6以上の複数種のカルボン酸化合物が、1分子中に1個のカルボキシル基を有する化合物および/または1分子中に2個以上のカルボキシル基を有するカルボン酸化合物であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の液晶表示素子用補償板の製造方法。

【請求項5】 アセチル化剤が、無水酢酸であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の液晶表示素子用補償板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液晶ディスプレイの視野角改良板（視野角補償板）、色補償板として有用な熱安定性、高温信頼性に優れた液晶表示素子用補償板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近来、ディスコティック液晶化合物は、特開昭56-90878号、特開平2-287120号、特開平7-134213号、特開平7-146409号公報などに開示されているように種々の光学素子の化学材料として有用であることが明らかとなっている。該液晶性化合物は主にディスコティック液晶相を発現するのに必須の円盤状の中心部分（ディスコゲン）と液晶

相を安定化するために必要な置換基とで構成されるが、フェノール性ヒドロキシル基を持つディスコゲンとカルボン酸基（カルボキシル基）を持つ置換基部分との間にエステル結合を形成させてなる液晶化合物が光学材料として用いられている。従来エステル結合の形成方法は、例えばディスコゲンとなりうる原料として2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンのような1分子中に複数のフェノール性ヒドロキシル基を持つ化合物と置換基部分となりうる原料としてカルボン酸

10 の塩化物を用い、これらを縮合させるものであった。しかしながらこの方法ではカルボン酸を塩化チオニルなど有害で取り扱い難い試薬を用いて塩化物に変換する必要があり、また縮合反応時には溶媒および塩基を必要とするために後処理が煩雑であることなどの欠点があり、この方法によるディスコティック液晶化合物の工業的な大量合成には無理があった。また、上記公報に記載されている補償板は、ディスコティック液晶分子のダイレクター（分子の平均的な光軸の配向方向を指定する単位ベクトル）を一定方向に傾けて配向させ、補償板としての光軸が傾いた、すなわち屈折率構造が傾いた負の一軸性とした補償板だが、この該補償板においては、光軸が傾いた配向を得るためにS i O斜め蒸着膜、特殊変成配向膜を用いることなどの、コスト高の要因となる製造上の不利があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記課題を解決するものであり、簡単且つ効率的な反応で得られる反応生成物自体が優れた特性をもつディスコティック液晶材料となることを知見し、本発明に到達した。

【0004】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明の第1は、1分子中に6個以上のフェノール性ヒドロキシル基を有する1種もしくは複数種の平面状縮合環化合物とアセチル化剤と炭素数6以上の複数種のカルボン酸化合物とを反応系に供し、フェノール性ヒドロキシル基のアセチル化反応を生起させると共に、該反応によって得られたアセチル基と反応系に共存するカルボン酸化合物との脱酢酸反応を同一反応系内で進行せしめることにより生成される反応生成物より実質上構成されるディスコティック液晶材料を配向基板上に塗布し、次いで熱処理し、冷却することを特徴とする液晶表示素子用補償板の製造方法に関する。また本発明の第2は、ディスコティック液晶材料が、1分子中に6個以上のフェノール性ヒドロキシル基を有する1種もしくは複数種の平面状縮合環化合物とアセチル化剤および炭素数6以上の複数種のカルボン酸化合物との反応において、反応開始時点から反応終了時点までの全反応時間中の $1/3 \sim 9/10$ の後記反応時間においては、反応条件を減圧下または不活性ガス気流下において反応を行うことにより得られる反応生成物より実質上構成されることを特徴とする上記第1記

載の液晶表示素子用補償板の製造方法に関する。また本発明の第3は、1分子中に6個以上のフェノール性ヒドロキシル基を有する平面状縮合環化合物が、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンであることを特徴とする上記第1または第2記載の液晶表示素子用補償板の製造方法に関する。また本発明の第4は、炭素数6以上の複数種のカルボン酸化合物が、1分子中に1個のカルボキシル基を有する化合物および/または1分子中に2個以上のカルボキシル基を有するカルボン酸化合物であることを特徴とする上記第1乃至第3記載の液晶表示素子用補償板の製造方法に関する。さらに本発明の第5は、アセチル化剤が、無水酢酸であることを特徴とする上記第1乃至第4記載の液晶表示素子用補償板の製造方法に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の液晶表示素子用補償板の製造方法に供されるディスコティック液晶材料は、1分子中に6個以上のフェノール性ヒドロキシル基を有する1種もしくは複数種の平面状縮合環化合物とアセチル化剤と炭素数6以上の複数種のカルボン酸化合物とを反応させて得られた反応生成物から実質上構成される。該反応生成物は、1種または2種以上のディスコティック液晶化合物を含有するものであり、好ましくは2種以上のディスコティック液晶化合物から実質上構成される。反応生成物中の生成であるディスコティック液晶化合物としては、一官能性の置換基のみが導入した該液晶化合物、二官能性や三官能性など多官能性置換基がディスコゲンに導入することによって生成したダイマー、トリマーなどのオリゴマー化したディスコティック液晶化合物などがある。また、反応条件、反応に供する平面状縮合環化合物、アセチル化剤および/またはカルボン酸化合物の種類によっては、ディスコティック液晶化合物以外の生成物も生成しうる。

【0006】以下、本発明についてさらに詳しく説明する。本発明の製造方法に供される1分子中に6個以上のフェノール性ヒドロキシル基を有する平面状縮合環化合物は、主にディスコティック液晶相を発現させるのに必須の円盤状の中心部分(ディスコゲン)を構成する化合物である。また平面状縮合環化合物とは、芳香族環が少なくとも3個以上縮合した、分子構造上、平面状をとりうる化合物を意味する。

【0007】本発明におけるフェノール性ヒドロキシル基を有する平面縮合環化合物の例として、トリフェニレン骨格、トルクセン骨格などを有する化合物が挙げられるが、本発明ではその中でも、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレン(以後、HHTPと略す)を特に好ましい化合物として挙げることができる。

【0008】一方、ディスコティック液晶相を安定化するのに必要な置換基部分を構成する化合物として、炭素

10 1分子中に1個のカルボキシル基を有する一官能性カルボン酸、または1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する多官能性カルボン酸化合物のどちらもが好適に用いられる。

【0010】一官能性カルボン酸としては、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペントデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘptaデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸、オレイン酸、リノレン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸などの炭素数6から40、好ましくは炭素数6から30のアルカン酸またはアルケン酸20を例示できる。

【0011】また、炭素数7から37、好ましくは7から27の安息香酸誘導体も好適に使用できる。以下にその例を示すが、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、アミノ基、ニトロ基などの置換基を有する安息香酸を用いる場合には、その置換位置に特に制限はなく、2, 3, 4位のいずれの置換位置でも好適に使用できる。また複数の置換基を持つ化合物も使用できる。

【0012】それらの具体例としては、安息香酸、4-メチル安息香酸、4-エチル安息香酸、4-プロピル安息香酸、4-イソプロピル安息香酸、4-ブチル安息香酸、4-sec-ブチル安息香酸、4-イソブチル安息香酸、4-tert-ブチル安息香酸、4-ペンチル安息香酸、4-ヘキシル安息香酸、4-ヘプチル安息香酸、4-オクチル安息香酸、4-ノニル安息香酸、4-デシル安息香酸、4-ウンデシル安息香酸、4-ドデシル安息香酸、4-トリデシル安息香酸、4-テトラデシル安息香酸、4-クロロ安息香酸、4-ブロモ安息香酸、4-ニトロ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、4-メトキシ安息香酸、4-エトキシ安息香酸、4-ブロポキシ安息香酸、4-イソプロポキシ安息香酸、4-ブトキシ安息香酸、4-sec-ブトキシ安息香酸、4-イソブトキシ安息香酸、4-tert-ブトキシ安息香酸、4-ペンチルオキシ安息香酸、4-ヘキシルオキシ安息香酸、4-ヘプチルオキシ安息香酸、4-オクチルオキシ安息香酸、4-ノニルオキシ安息香酸、4-デシルオキシ安息香酸、4-ウンデシルオキシ安息香酸、4-ドデシルオキシ安息香酸、4-トリデシルオキシ安息香酸、4-テトラデシルオキシ安息香酸、3-メチル安息香酸、3-エチル安息香酸、3-ブロピル安息香酸、3-イソブロピル安

数6以上の複数種のカルボン酸化合物を用いる。本発明では、該平面状縮合環化合物のアセチル化反応を生起させるとともに、該反応によって得られたアセチル基が、反応系に共存するカルボン酸化合物と脱酢酸反応を起こし、それによってカルボン酸化合物が平面状縮合環化合物に導入される。

【0009】上記カルボン酸化合物としては、1分子中に1個のカルボキシル基を有する一官能性カルボン酸、または1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する多官能性カルボン酸化合物のどちらもが好適に用いられる。

【0010】一官能性カルボン酸としては、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペントデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘptaデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸、オレイン酸、リノレン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸などの炭素数6から40、好ましくは炭素数6から30のアルカン酸またはアルケン酸20を例示できる。

【0011】また、炭素数7から37、好ましくは7から27の安息香酸誘導体も好適に使用できる。以下にその例を示すが、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、アミノ基、ニトロ基などの置換基を有する安息香酸を用いる場合には、その置換位置に特に制限はなく、2, 3, 4位のいずれの置換位置でも好適に使用できる。また複数の置換基を持つ化合物も使用できる。

【0012】それらの具体例としては、安息香酸、4-メチル安息香酸、4-エチル安息香酸、4-プロピル安息香酸、4-イソプロピル安息香酸、4-ブチル安息香酸、4-sec-ブチル安息香酸、4-イソブチル安息香酸、4-tert-ブチル安息香酸、4-ペンチル安息香酸、4-ヘキシル安息香酸、4-ヘプチル安息香酸、4-オクチル安息香酸、4-ノニル安息香酸、4-デシル安息香酸、4-ウンデシル安息香酸、4-ドデシル安息香酸、4-トリデシル安息香酸、4-テトラデシル安息香酸、4-クロロ安息香酸、4-ブロモ安息香酸、4-ニトロ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、4-メトキシ安息香酸、4-エトキシ安息香酸、4-ブロポキシ安息香酸、4-イソプロポキシ安息香酸、4-ブトキシ安息香酸、4-sec-ブトキシ安息香酸、4-イソブトキシ安息香酸、4-tert-ブトキシ安息香酸、4-ペンチルオキシ安息香酸、4-ヘキシルオキシ安息香酸、4-ヘプチルオキシ安息香酸、4-オクチルオキシ安息香酸、4-ノニルオキシ安息香酸、4-デシルオキシ安息香酸、4-ウンデシルオキシ安息香酸、4-ドデシルオキシ安息香酸、4-トリデシルオキシ安息香酸、4-テトラデシルオキシ安息香酸、3-メチル安息香酸、3-エチル安息香酸、3-ブロピル安息香酸、3-イソブロピル安

5

息香酸、3-ブチル安息香酸、3-sec-ブチル安息香酸、3-イソブチル安息香酸、3-tert-ブチル安息香酸、3-ペンチル安息香酸、3-ヘキシル安息香酸、3-ヘプチル安息香酸、3-オクチル安息香酸、3-ノニル安息香酸、3-デシル安息香酸、3-ウンデシル安息香酸、3-ドデシル安息香酸、3-トリデシル安息香酸、3-テトラデシル安息香酸、3-クロロ安息香酸、3-ブロモ安息香酸、3-ニトロ安息香酸、3-ジメチルアミノ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、3-メトキシ安息香酸、3-エトキシ安息香酸、3-ブロポキシ安息香酸、3-イソプロポキシ安息香酸、3-ブロトキシ安息香酸、3-sec-ブロトキシ安息香酸、3-イソブロトキシ安息香酸、3-tert-ブロトキシ安息香酸、3-ペンチルオキシ安息香酸、3-ヘキシルオキシ安息香酸、3-ヘプチルオキシ安息香酸、3-オクチルオキシ安息香酸、3-ノニルオキシ安息香酸、3-デシルオキシ安息香酸、3-ウンデシルオキシ安息香酸、3-ドデシルオキシ安息香酸、3-トリデシルオキシ安息香酸、3-テトラデシルオキシ安息香酸、2-メチル安息香酸、2-エチル安息香酸、2-ブロピル安息香酸、2-イソブロピル安息香酸、2-ブチル安息香酸、2-sec-ブチル安息香酸、2-イソブチル安息香酸、2-tert-ブチル安息香酸、2-ペンチル安息香酸、2-ヘキシル安息香酸、2-ヘプチル安息香酸、2-オクチル安息香酸、2-ノニル安息香酸、2-デシル

1

2

30

40

• 50

ルオキシ安息香酸、2, 4-ジヘプチルオキシ安息香酸、2, 4-ジオクチルオキシ安息香酸、2, 4-ジノニルオキシ安息香酸、2, 4-ジデシルオキシ安息香酸、2, 4-ビス(2-メトキシエトキシ)安息香酸、3, 4, 5-トリメトキシ安息香酸、3, 4, 5-トリプロポキシ安息香酸、3, 4, 5-トリブトキシ安息香酸、3, 4, 5-トリペンチルオキシ安息香酸、3, 4, 5-トリヘキシルオキシ安息香酸、3, 4, 5-トリオクチルオキシ安息香酸、3, 4, 5-トリノニルオキシ安息香酸、3, 4, 5-トリデシルオキシ安息香酸、4-メチル-3-メトキシ安息香酸、4-エチル-3-メトキシ安息香酸、4-ブロピル-3-メトキシ安息香酸、4-ブチル-3-メトキシ安息香酸、4-ペンチル-3-メトキシ安息香酸、4-ヘキシル-3-メトキシ安息香酸、4-ヘプチル-3-メトキシ安息香酸、4-オクチル-3-メトキシ安息香酸、4-ノニル-3-メトキシ安息香酸、4-デシル-3-メトキシ安息香酸、4-ドデシル-3-メトキシ安息香酸、3-メチル-4-メトキシ安息香酸、3-エチル-4-メトキシ安息香酸、3-プロピル-4-メトキシ安息香酸、3-ブチル-4-メトキシ安息香酸、3-ペンチル-4-メトキシ安息香酸、3-ヘキシル-4-メトキシ安息香酸、3-ヘプチル-4-メトキシ安息香酸、3-オクチル-4-メトキシ安息香酸、3-ノニル-4-メトキシ安息香酸、3-デシル-4-メトキシ安息香酸、3-ウンデシル-4-メトキシ安息香酸、3-ドデシル-4-メトキシ安息香酸などを例示できる。

【0014】また、炭素数9から39、好ましくは9から29の桂皮酸誘導体も好適に使用できる。以下にその例を示すが、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、アミノ基、ニトロ基などの置換基を有する桂皮酸を用いる場合にはその置換位置に特に制限はなく、2, 3, 4位のいずれの置換位置も好適に使用できる。また複数の置換基を持つ化合物も使用できる。

【0015】それらの具体例としては、桂皮酸、4-メチル桂皮酸、4-エチル桂皮酸、4-ブロピル桂皮酸、4-イソブロピル桂皮酸、4-ブチル桂皮酸、4-sec-ブチル桂皮酸、4-イソブチル桂皮酸、4-tert-ブチル桂皮酸、4-ペンチル桂皮酸、4-ヘキシル桂皮酸、4-ヘプチル桂皮酸、4-オクチル桂皮酸、4-ノニル桂皮酸、4-デシル桂皮酸、4-ウンデシル桂皮酸、4-ドデシル桂皮酸、4-トリデシル桂皮酸、4-テトラデシル桂皮酸、4-クロロ桂皮酸、4-ブロモ桂皮酸、4-ニトロ桂皮酸、4-ジメチルアミノ桂皮酸、4-ヒドロキシ桂皮酸、4-メトキシ桂皮酸、4-エトキシ桂皮酸、4-ブロポキシ桂皮酸、4-イソブロポキシ桂皮酸、4-ブトキシ桂皮酸、4-sec-ブトキシ桂皮酸、4-イソブトキシ桂皮酸、4-tert-ブトキシ桂皮酸、4-イソブトキシ桂皮酸、4-tert-

7

ブトキシ桂皮酸、4-ペニンチルオキシ桂皮酸、4-ヘキシルオキシ桂皮酸、4-ヘプチルオキシ桂皮酸、4-オクチルオキシ桂皮酸、4-ノニルオキシ桂皮酸、4-デシルオキシ桂皮酸、4-ウンデシルオキシ桂皮酸、4-ドデシルオキシ桂皮酸、4-トリデシルオキシ桂皮酸、4-テトラデシルオキシ桂皮酸、3-メチル桂皮酸、3-エチル桂皮酸、3-プロピル桂皮酸、3-イソプロピル桂皮酸、3-ブチル桂皮酸、3-s e c-ブチル桂皮酸、3-イソブチル桂皮酸、3-t e r t-ブチル桂皮酸、3-ペンチル桂皮酸、3-ヘキシル桂皮酸、3-ヘプチル桂皮酸、3-オクチル桂皮酸、3-ノニル桂皮酸、3-デシル桂皮酸、3-ウンデシル桂皮酸、3-ドデシル桂皮酸、3-トリデシル桂皮酸、3-テトラデシル桂皮酸、3-クロロ桂皮酸、3-プロモ桂皮酸、3-ニトロ桂皮酸、3-ジメチルアミノ桂皮酸、3-ヒドロキシ桂皮酸、3-メトキシ桂皮酸、3-エトキシ桂皮酸、3-プロポキシ桂皮酸、3-イソプロポキシ桂皮酸、3-ブトキシ桂皮酸、3-s e c-ブトキシ桂皮酸、3-イソブトキシ桂皮酸、3-ペンチルオキシ桂皮酸、3-ヘキシルオキシ桂皮酸、3-ヘプチルオキシ桂皮酸、3-オクチルオキシ桂皮酸、3-ノニルオキシ桂皮酸、3-デシルオキシ桂皮酸、3-ウンデシルオキシ桂皮酸、3-ドデシルオキシ桂皮酸、3-トリデシルオキシ桂皮酸、3-テトラデシルオキシ桂皮酸、2-メチル桂皮酸、2-エチル桂皮酸、2-プロピル桂皮酸、2-イソプロピル桂皮酸、2-ブチル桂皮酸、2-s e c-ブチル桂皮酸、2-イソブチル桂皮酸、2-t e r t-ブチル桂皮酸、2-ペンチル桂皮酸、2-ヘキシル桂皮酸、2-ヘプチル桂皮酸、2-オクチル桂皮酸、2-ノニル桂皮酸、2-デシル桂皮酸、2-ウンデシル桂皮酸、2-ドデシル桂皮酸、2-トリデシル桂皮酸、2-テトラデシル桂皮酸、2-クロロ桂皮酸、2-プロモ桂皮酸、2-ニトロ桂皮酸、2-ジメチルアミノ桂皮酸、2-ヒドロキシ桂皮酸、2-メトキシ桂皮酸、2-エトキシ桂皮酸、2-プロポキシ桂皮酸、2-イソプロポキシ桂皮酸、2-ブトキシ桂皮酸、2-s e c-ブトキシ桂皮酸、2-イソブトキシ桂皮酸、2-t e r t-ブトキシ桂皮酸、2-ペンチルオキシ桂皮酸、2-ヘキシルオキシ桂皮酸、2-ヘプチルオキシ桂皮酸、2-オクチルオキシ桂皮酸、2-ノニルオキシ桂皮酸、2-デシルオキシ桂皮酸、2-ウンデシルオキシ桂皮酸、2-ドデシルオキシ桂皮酸、2-トリデシルオキシ桂皮酸、2-テトラデシルオキシ桂皮酸、3, 4-ジメトキシ桂皮酸、3, 4-ジエトキシ桂皮酸、3, 4-ジプロポキシ桂皮酸、3, 4-ジブトキシ桂皮酸、3, 4-ジペンチルオキシ桂皮酸、3, 4-ジヘキシルオキシ桂皮酸、3, 4-ジオクチルオキシ桂皮酸、3, 4-ジノニルオキシ桂皮酸、3, 4-ジデシルオキシ桂皮酸、3, 4-ビス(2-メトキシエトキシ)桂皮酸、

2, 4-ジメトキシ桂皮酸、2, 4-ジエトキシ桂皮酸、2, 4-ジプロポキシ桂皮酸、2, 4-ジブトキシ桂皮酸、2, 4-ジベンチルオキシ桂皮酸、2, 4-ジヘキシリオキシ桂皮酸、2, 4-ジヘプチルオキシ桂皮酸、2, 4-ジオクチルオキシ桂皮酸、2, 4-ジノニルオキシ桂皮酸、2, 4-ジデシルオキシ桂皮酸、2, 4-ビス(2-メトキシエトキシ)桂皮酸、3, 4, 5-トリメトキシ桂皮酸、3, 4, 5-トリエトキシ桂皮酸、3, 4, 5-トリプロポキシ桂皮酸、3, 4, 5-

10 トリプトキシ桂皮酸、3, 4, 5-トリペンチルオキシ桂皮酸、3, 4, 5-トリヘキシルオキシ桂皮酸、3, 4, 5-トリヘプチルオキシ桂皮酸、3, 4, 5-トリオクチルオキシ桂皮酸、3, 4, 5-トリノニルオキシ桂皮酸、3, 4, 5-トリデシルオキシ桂皮酸、4-メチル-3-メトキシ桂皮酸、4-エチル-3-メトキシ桂皮酸、4-プロピル-3-メトキシ桂皮酸、4-ブチル-3-メトキシ桂皮酸、4-ペンチル-3-メトキシ桂皮酸、4-ヘキシル-3-メトキシ桂皮酸、4-ヘプチル-3-メトキシ桂皮酸、4-オクチル-3-メトキシ桂皮酸、4-ノニル-3-メトキシ桂皮酸、4-デシル-3-メトキシ桂皮酸、4-ウンデシル-3-メトキシ桂皮酸、4-ドデシル-3-メトキシ桂皮酸、3-メチル-4-メトキシ桂皮酸、3-エチル-4-メトキシ桂皮酸、3-ブチル-4-メトキシ桂皮酸、3-プロピル-4-メトキシ桂皮酸、3-ブチル-4-メトキシ桂皮酸、3-ペンチル-4-メトキシ桂皮酸、3-ヘキシル-4-メトキシ桂皮酸、3-ヘプチル-4-メトキシ桂皮酸、3-オクチル-4-メトキシ桂皮酸、3-ノニル-4-メトキシ桂皮酸、3-デシル-4-メトキシ桂皮酸、3-ウンデシル-4-メトキシ桂皮酸、3-シ桂皮酸、3-ドデシル-4-メトキシ桂皮酸などを例示できる。

【0016】また、カルボン酸として炭素数11から41ナフトエ酸誘導体も好適に使用できる。アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、アミノ基、ニトロ基などの置換基を有するナフトエ酸誘導体を用いる場合には、その置換位置に特に制限はなく、すべての異性体が好適に使用できるが、特に2位の位置にカルボキシル基、6位または7位、好ましくは6位の位置に置換基が結合したものが入手しやすさなどの理由で好適に利用できる。

40 【0017】それらの具体例としては、2-ナフトエ
酸、6-メチル-2-ナフトエ酸、6-エチル-2-ナ
フトエ酸、6-プロピル-2-ナフトエ酸、6-イソブ
ロピル-2-ナフトエ酸、6-ブチル-2-ナフトエ
酸、6-sec-ブチル-2-ナフトエ酸、6-イソブ
チル-2-ナフトエ酸、6-6-tert-ブチル-2-
ナフトエ酸、6-ペンチル-2-ナフトエ酸、6-ヘ
キシル-2-ナフトエ酸、6-ヘプチル-2-ナフトエ
酸、6-オクチル-2-ナフトエ酸、6-ノニル-2-
ナフトエ酸、6-デシル-2-ナフトエ酸、6-ウンデ
シル-2-ナフトエ酸、6-ドデシル-2-ナフトエ

酸、6-6-トリデシル-2-ナフトエ酸、6-テトラデシル-2-ナフトエ酸、6-クロロ-2-ナフトエ酸、6-ブロモ-2-ナフトエ酸、6-ニトロ-2-ナフトエ酸、6-ジメチルアミノ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-メトキシナフトエ酸、エトキシ-2-ナフトエ酸、6-ブロボキシ-2-ナフトエ酸、6-イソプロボキシ-2-ナフトエ酸、6-ブトキシ-2-ナフトエ酸、6-sec-ブトキシ-2-ナフトエ酸、6-イソブトキシ-2-ナフトエ酸、6-tert-ブトキシ-2-ナフトエ酸、6-ペンチルオキシ-2-ナフトエ酸、6-ヘキシルオキシ-2-ナフトエ酸、6-ヘプチルオキシ-2-ナフトエ酸、6-オクチルオキシ-2-ナフトエ酸、6-ノニルオキシ-2-ナフトエ酸、6-デシルオキシ-2-ナフトエ酸、6-ウンデシルオキシ-2-ナフトエ酸、6-ドデシルオキシ-2-ナフトエ酸、6-トリデシルオキシ-2-ナフトエ酸、6-テトラデシルオキシ-2-ナフトエ酸などを例示できる。

【0018】さらに、カルボン酸として[1, 1'-ビフェニル]カルボン酸誘導体も好適に使用できる。アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、アミノ基、ニトロ基などの置換基を有する[1, 1'-ビフェニル]カルボン酸誘導体を用いる場合には、その置換位置に特に制限はなく、すべての異性体が好適に使用できるが、特に4位の位置にカルボキシル基、4'位の位置に置換基が結合したものが入手しやすさなどの理由から好適に利用できる。

【0019】それらの具体例としては、[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-メチル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-エチル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-ブロピル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-イソブロピル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-ブチル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-sec-ブチル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-イソブチル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-tert-ブチル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-ペンチル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-ヘキシル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-ヘプチル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-オクチル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-ノニル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-デシル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-ウンデシル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-ドデシル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-トリデシル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸などを例示できる。

【0020】カルボン酸として[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-メチル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-エチル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-ブロピル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-イソブロピル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-ブチル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-sec-ブチル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-イソブチル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-tert-ブチル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-ペンチル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-ヘキシル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-ヘプチル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-オクチル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-ノニル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-デシル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-ウンデシル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-ドデシル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-トリデシル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸、4'-テトラデシル[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸などを例示できる。

【0021】次に、多官能性カルボン酸としては好ましくは二官能性カルボン酸化合物が用いられる。二官能性カルボン酸の例としてはまず、アジピン酸、ピメリシン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、トリデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジカルボン酸、スマール酸、マレイイン酸、スチルベン-4, 4'-ジカルボン酸、[1, 1'-ジシクロヘキサン]-4, 4'-ジカルボン酸、4, 4'-イソプロピリデンビス(フェノキシ酢酸)、ベンゼン-1, 4-ジイルビス(3-プロペニル酸)などの炭素数6から30、好ましくは6から20のジカルボン酸誘導体を挙げることができる。

【0021】また安息香酸基、ナフトエ酸基、[1, 1'-ビフェニル]カルボン酸基から選ばれる基2個により、C2～C20の有機基が挟まれた形のジカルボン酸も好適に用いることができ、以下にその例を示す。ここでは置換位置を示していないが、例えば安息香酸誘導

体を用いる場合一般に2、3、4位のいずれの位置が置換されたものも用いることができるが、製造の容易さなどから4置換体が最も好ましく用いることができる。また、ナフトエ酸誘導体を用いる場合には、一般に置換ナフトエ酸のどの異性体も好適に使用できるが、好ましくはカルボキシル基はナフタレンの2位の位置にあるものが用いられ、置換基は6位または7位、好ましくは6位の位置にあるものが用いられる。さらに、[1, 1'-ビフェニル]カルボン酸誘導体についても、どの異性体も好適に使用できるが、好ましくはカルボキシル基は[1, 1'-ビフェニル]基の4位の位置にあるものが用いられ、置換基は4'位の位置にあるものが用いられる。

【0022】それらの具体例としては、4, 4'-(エタン-1, 2-ジイルビスオキシ)ビス安息香酸、4, 4'-(プロパン-1, 3-ジイルビスオキシ)ビス安息香酸、4, 4'-(ブタン-1, 4-ジイルビスオキシ)ビス安息香酸、4, 4'-(ペントン-1, 5-ジイルビスオキシ)ビス安息香酸、4, 4'-(ヘキサン-1, 6-ジイルビスオキシ)ビス安息香酸、4, 4'-(ヘプタン-1, 7-ジイルビスオキシ)ビス安息香酸、4, 4'-(オクタン-1, 8-ジイルビスオキシ)ビス安息香酸、4, 4'-(ノナン-1, 9-ジイルビスオキシ)ビス安息香酸、4, 4'-(デカノン-1, 10-ジイルビスオキシ)ビス安息香酸、4, 4'-(ウンデカン-1, 11-ジイルビスオキシ)ビス安息香酸、4, 4'-(ドデカン-1, 12-ジイルビスオキシ)ビス安息香酸、4, 4'-(ベンゼン-1, 4-ジイルビスオキシ)ビス安息香酸、4, 4'-(ベンゼン-1, 4-ジメチル- α , α' -ジイルビスオキシ)ビス安息香酸、4, 4'-(シクロヘキサン-1, 4-ジメチル- α , α' -ジイルビスオキシ)ビス安息香酸、6, 6'-(エタン-1, 2-ジイルビスオキシ)ビス(2-ナフトエ酸)、6, 6'-(プロパン-1, 3-ジイルビスオキシ)ビス(2-ナフトエ酸)、6, 6'-(ブタン-1, 4-ジイルビスオキシ)ビス(2-ナフトエ酸)、6, 6'-(ペントン-1, 5-ジイルビスオキシ)ビス(2-ナフトエ酸)、6, 6'-(ヘキサン-1, 6-ジイルビスオキシ)ビス(2-ナフトエ酸)、6, 6'-(ヘプタン-1, 7-ジイルビスオキシ)ビス(2-ナフトエ酸)、6, 6'-(オクタン-1, 8-ジイルビスオキシ)ビス(2-ナフトエ酸)、6, 6'-(ノナン-1, 9-ジイルビスオキシ)ビス(2-ナフトエ酸)、6, 6'-(デカノン-1, 10-ジイルビスオキシ)ビス(2-ナフトエ酸)、6, 6'-(ウンデカン-1, 11-ジイルビスオキシ)ビス(2-ナフトエ酸)、6, 6'-(ドデカン-1, 12-ジイルビスオキシ)ビス(2-ナフトエ酸)、6, 6'-(ベンゼン-1, 4-ジイルビスオキシ)ビス(2-ナフトエ酸)、6, 6'-(ベンゼン-1, 4-ジメチル- α , α' -ジイルビスオキシ)ビス(2-ナフトエ酸)、6, 6'-(シクロヘキサン-1, 4-ジメチル- α , α' -ジイルビスオキシ)ビス(2-ナフトエ酸)などである。

1, 4-ジメチル- α , α' -ジイルビスオキシ)ビス(2-ナフトエ酸)、6, 6'-(シクロヘキサン-1, 4-ジメチル- α , α' -ジイルビスオキシ)ビス(2-ナフトエ酸)、4', 4'''-(エタン-1, 2-ジイルビスオキシ)ビス([1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸)、4', 4'''-(プロパン-1, 3-ジイルビスオキシ)ビス([1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸)、4', 4'''-(ブタン-1, 4-ジイルビスオキシ)ビス([1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸)、4', 4'''-(ペントン-1, 5-ジイルビスオキシ)ビス([1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸)、4', 4'''-(ヘキサン-1, 6-ジイルビスオキシ)ビス([1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸)、4', 4'''-(ヘプタン-1, 7-ジイルビスオキシ)ビス([1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸)、4', 4'''-(オクタン-1, 8-ジイルビスオキシ)ビス([1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸)、4', 4'''-(ノナン-1, 9-ジイルビスオキシ)ビス([1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸)、4', 4'''-(デカノン-1, 10-ジイルビスオキシ)ビス([1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸)、4', 4'''-(ウンデカン-1, 11-ジイルビスオキシ)ビス([1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸)、4', 4'''-(ドデカン-1, 12-ジイルビスオキシ)ビス([1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸)、4', 4'''-(ベンゼン-1, 4-ジイルビスオキシ)ビス([1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸)、4', 4'''-(ベンゼン-1, 4-ジメチル- α , α' -ジイルビスオキシ)ビス([1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸)などを挙げることができる。

【0023】また、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどの2個の末端ヒドロキシ基をヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシナフトエ酸、ヒドロキシ[1, 1'-ビフェニル]カルボン酸などのヒドロキシ基とエーテル結合を形成させて得られる化合物も使用できる。さらにこれら安息香酸、ナフトエ酸、[1, 1'-ビフェニル]カルボン酸基を含む二官能性カルボン酸では、両側が、例えば片方が安息香酸基、もう片方がナフトエ酸基のように異なった化合物も使用できる。

【0024】さらに一分子中に3個以上のカルボン酸基を持つ化合物も用いることができる。それらの例としては、ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボン酸、4, 4', 4'''-(プロパン-1, 2, 3-トリイルトリスオキシ)トリス(安息香酸)などを挙げることができる。

【0025】本発明では上記の如きカルボン酸化合物を複数種用いて、ディスコゲンの置換部位のいずれかに結合したディスコティック液晶材料を得る。複数種のカルボン酸化合物の組み合わせとして、一官能性カルボン酸化合物の組み合わせとしては、

- (1) 安息香酸誘導体 + ナフトエ酸誘導体
- (2) 安息香酸誘導体 + [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸誘導体
- (3) 安息香酸誘導体 + 桂皮酸誘導体
- (4) ナフトエ酸誘導体 + 桂皮酸誘導体
- (5) ナフトエ酸誘導体 + [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸誘導体
- (6) 桂皮酸誘導体 + [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸誘導体
- (7) 安息香酸誘導体 + ナフトエ酸誘導体 + 桂皮酸誘導体
- (8) 安息香酸誘導体 + [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸誘導体 + 桂皮酸誘導体
- (9) 安息香酸誘導体 + ナフトエ酸誘導体 + [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸誘導体
- (10) 安息香酸誘導体 + アルカン酸
- (11) 安息香酸誘導体 + アルケン酸
- (12) アルカン酸 + ナフトエ酸誘導体
- (13) アルケン酸 + ナフトエ酸誘導体
- (14) 複数種の安息香酸誘導体
- (15) 複数種のナフトエ酸誘導体
- (16) 複数種の[1, 1'-ビフェニル] カルボン酸誘導体
- (17) 複数種の桂皮酸誘導体

などを挙げることができる。

【0026】また一官能性カルボン酸化合物と多官能性カルボン酸化合物との組み合わせとしては、

- (1) 炭素数6から30のジカルボン酸誘導体 + 安息香酸誘導体
- (2) 炭素数6から30のジカルボン酸誘導体 + ナフトエ酸誘導体
- (3) 炭素数6から30のジカルボン酸誘導体 + 安息香酸誘導体 + ナフトエ酸誘導体
- (4) 炭素数6から30のジカルボン酸誘導体 + 桂皮酸誘導体
- (5) 炭素数6から30のジカルボン酸誘導体 + 桂皮酸誘導体 + 安息香酸誘導体
- (6) 炭素数6から30のジカルボン酸誘導体 + 桂皮酸誘導体 + 安息香酸誘導体 + ナフトエ酸誘導体
- (7) 炭素数6から30のジカルボン酸誘導体 + [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸誘導体
- (8) 炭素数6から30のジカルボン酸誘導体 + [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸誘導体 + 安息香酸誘導体

- (9) 炭素数6から30のジカルボン酸誘導体 + [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸誘導体 + ナフトエ酸誘導体
- (10) 炭素数6から30のジカルボン酸誘導体 + [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸誘導体 + 安息香酸誘導体 + ナフトエ酸誘導体
- (11) 炭素数6から30のジカルボン酸誘導体 + [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸誘導体 + 桂皮酸誘導体
- (12) 安息香酸基2個により、C2～C20の有機基が挟まれた形のジカルボン酸誘導体 + 安息香酸誘導体 + ナフトエ酸誘導体
- (13) 安息香酸基2個により、C2～C20の有機基が挟まれた形のジカルボン酸誘導体 + 安息香酸誘導体 + [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸誘導体
- (14) 安息香酸基2個により、C2～C20の有機基が挟まれた形のジカルボン酸誘導体 + 安息香酸誘導体 + ナフトエ酸誘導体 + [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸誘導体
- (15) 安息香酸基2個により、C2～C20の有機基が挟まれた形のジカルボン酸誘導体 + 安息香酸誘導体 + ナフトエ酸誘導体 + [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸誘導体
- (16) 安息香酸基2個により、C2～C20の有機基が挟まれた形のジカルボン酸誘導体 + 安息香酸誘導体 + ナフトエ酸誘導体 + [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸誘導体 + アルカン酸
- (17) ナフトエ酸基2個により、C2～C20の有機基が挟まれた形のジカルボン誘導体 + 安息香酸誘導体 + ナフトエ酸誘導体
- (18) ナフトエ酸基2個により、C2～C20の有機基が挟まれた形のジカルボン誘導体 + 安息香酸誘導体 + [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸誘導体
- (19) ナフトエ酸基2個により、C2～C20の有機基が挟まれた形のジカルボン誘導体 + 安息香酸誘導体 + ナフトエ酸誘導体 + [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸誘導体
- (20) [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸基2個により、C2～C20の有機基が挟まれた形のジカルボン酸誘導体 + 安息香酸誘導体
- (21) [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸基2個により、C2～C20の有機基が挟まれた形のジカルボン酸誘導体 + ナフトエ酸誘導体
- (22) [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸基2個により、C2～C20の有機基が挟まれた形のジカルボン酸誘導体 + 安息香酸誘導体 + ナフトエ酸誘導体
- (23) [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸基2個により、C2～C20の有機基が挟まれた形のジカルボン酸誘導体 + 桂皮酸誘導体 + ナフトエ酸誘導体
- (24) [1, 1'-ビフェニル] カルボン酸基2個によ

り、C₂～C₂₀の有機基が挿まれた形のジカルボン酸誘導体 + 桂皮酸誘導体 + 安息香酸誘導体などを挙げることができる。

【0027】本発明の製造方法によれば、ディスコティック液晶材料の相転移温度、該液晶材料の液晶状態における分子の配向形態などの特性は、組合せるべき平面状縮合環化合物および/またはカルボン酸化合物を種々選択することによって調節することができる。また後に説明する反応条件によっても、所望の相転移温度を有する反応生成物、すなわちディスコティック液晶材料を得ることが可能である。

【0028】次に本発明の反応条件について説明する。本発明の製造方法においては、1分子中に6個以上のフェノール性ヒドロキシル基を有する平面状縮合環化合物、アセチル化剤およびカルボン酸化合物を反応系に供する。該反応系内においては、該ヒドロキシ体、アセチル化剤およびカルボン酸化合物を反応器に仕込むことにより、ヒドロキシ体のアセチル化反応とアセチル基とカルボン酸化合物のカルボキシル基との脱酢酸反応とを1つの反応容器内で進行させる。

【0029】このアセチル化反応の際に用いられるアセチル化剤としては、例えばアセチルケテン、ケテン、N-アセチルイミダゾール、無水酢酸などが挙げられるが、特に好ましくは無水酢酸である。該アセチル化剤は、平面状縮合環化合物に含まれるフェノール性ヒドロキシル基に対してモル数で通常1.5～20倍、好ましくは2～10倍の量が用いられる。アセチル化反応の反応温度は、通常50℃～200℃、好ましくは80℃～180℃である。反応時間は、通常10分～2時間である。

【0030】次いで、上記条件にて得られた平面状縮合環化合物のアセチル化物とカルボン酸化合物の反応について説明する。脱反応は、理論的には、該アセチル化物に含まれるアセチル基のモル数と、カルボン酸化合物に含まれるカルボキシル基のモル数との比が1となるように仕込みモル比を設定する。しかしながら、現実の操作では、必ずしも正確にモル比を1にする必要はなく、通常、0.80～1.20、好ましくは0.95～1.05の比となるように設定する。例えば、反応中に置換基部分の原料、すなわちカルボン酸化合物が昇華などにより反応系外に飛散する恐れのある場合にはカルボン酸を若干多めにしても何ら差し支えない。なおカルボン酸化合物を多く用いすぎると、未反応カルボン酸化合物が大量に反応生成物中に残り、液晶性に悪影響を及ぼす場合がある。一方、平面状縮合環化合物の置換部位に、カルボン酸化合物をすべて置換する必要のない場合には、置換基部分を少なめに用いることができるということはいうまでもない。以上のことから、本発明の製造方法では、平面状縮合環化合物に対して過剰の置換基となるカルボン酸化合物を必要としないので、未反応のカルボン

酸化合物を除去するなどの精製工程は必ずしも必要としない。

【0031】上記反応における反応温度は、通常200℃～300℃、好ましくは220℃～280℃に設定される。反応温度が低すぎると反応速度が著しく遅くなり好ましくない。一方温度が高すぎると分解が進行し、液晶性あるいは色相を悪化させる恐れがあり望ましくない。なお本発明においては、通常上述において説明した、1分子中に6個以上のフェノール性ヒドロキシル基を有する平面状縮合環化合物、カルボン酸化合物およびアセチル化剤の原料の仕込みを室温で行うことが望ましい。

【0032】本発明の液晶表示素子用補償板の製造方法に供される反応生成物、すなわちディスコティック液晶材料を得るにあたって、通常、反応中に圧力を調節する必要はないが原料の留出あるいは昇華が著しい場合など、必要であれば1気圧以上の圧力雰囲気下で実施することもできる。一方、反応中に副生する酢酸などの留出を促進する必要がある場合には、減圧下に実施することもできる。さらに、該酢酸などの留出を促進するため窒素などの不活性ガスを流しながら反応を行うことも可能である。一般に縮合反応の初期には、低分子量で留出または昇華しやすい成分が多く存在する。従ってこの時間帯においては、減圧条件下または不活性ガス気流下などの操作は避けるべきである。一方、反応後期、具体的には全反応時間中の後期1/3～9/10、好ましくは1/2～4/5程度の時間においては、副生する酢酸の留出を促進させると共に、所望の液晶転移点を有するディスコティック液晶材料を得る目的で、減圧あるいは不活性ガス気流下で反応を行なうことが好ましい。この操作を行うことにより、液晶転移軸を上昇させることができる。なお、全反応時間とは後記にて具体的に説明するが、平面状縮合環化合物、カルボン酸化合物およびアセチル化剤を反応器内に供してから反応終了時点までを意味する。この際不活性ガスとしては、得られる液晶材料に悪影響を及ぼさないものであれば特に限定されないが、具体的にはヘリウム、アルゴン、メタン、窒素、二酸化炭素などを挙げることができるが、この中でも窒素が好ましく使用される。不活性ガスの流速は、脱酢酸反応を阻害しない範囲であれば特に制限されないが、通常

〔流速(m1/分)÷反応器容量(リットル)〕の値として、1.0～10.0、好ましくは3.0～3.0である。本発明では、この操作によってディスコティック液晶材料の相転移温度を調節することができる。

【0033】全反応時間は、通常1時間～48時間、好ましくは3時間～24時間である。反応時間が短いと十分な液晶性が得られない恐れがある。一方反応時間が長すぎると生成物の分解が進行し、色相などに悪影響を及ぼす恐れがあるので望ましくない。

【0034】本発明の製造方法において、使用される反

応器の材質に特に制限はないが、副生する酢酸により腐食を受けないことが必要であり、一般にはガラス製反応器、ステンレス製反応器、ハステロイ製反応器、ガラス、チタン、金、銀、テフロンなどによりライニングした反応器などが好適に用いられる。本発明の製造方法では、溶媒を必要としないで光学材料に適したディスコティック液晶材料を容易に得ることができる。

【0035】本発明の液晶表示素子用補償板の製造方法に供される反応生成物、すなわちディスコティック液晶材料を得るには、ある一個のディスコゲンの特定の位置に特定の置換基を導入するというような高度な選択性制御を行う必要は全くない。本発明の製造方法では、ディスコゲン部分を与える平面状縮合環化合物と側鎖部分を与える複数のカルボン酸化合物とを一つの反応容器内で同時に反応を進行させ、光学素子材料に適したディスコティック液晶材料を得ることができる。この際、複数のディスコゲン部分を与える該化合物を使用することももちろん可能であり、これと置換基部分を与える複数種のカルボン酸化合物を混合して反応に供しても何ら問題ない。もちろんこの場合得られるディスコティック液晶材料は、多様な置換基分布のディスコティック液晶化合物の組成物が反応生成物として得られるが、光学材料として用いる場合、液晶相からの結晶相への転移が起こっては望ましくない。その点で、例えば分子の対称性を低下させるなど、上記のごとき多種類の置換基を用いることは非常に好ましい態様である。さらに、反応条件または仕込み原料が異なる反応生成物を複数種混合して、ディスコティック液晶材料として用いることも全く差し支えない。

【0036】以上、ディスコティック液晶材料の製造方法を詳細に説明したが、本発明の製造方法により得られたディスコティック液晶材料は光学材料として使用する場合、さらに精製する必要はないが、必要であれば再沈あるいはクロマトグラフィーなどの方法で精製することもできる。

【0037】次いで、本発明の液晶表示素子用補償板の製造方法について説明する。本発明の液晶表示素子用補償板は、上述の如くして得られたディスコティック液晶材料を配向基板上に塗布し、次いで熱処理、冷却することにより製造される。配向基板としては、配向能、要求される耐熱性、耐溶剤性、用いるディスコティック液晶の種類と性質によって異なるため一概には言えないが、用いられる配向基板の代表例としては、アルミニウム、鉄、鋼などの金属板、陶磁器製の板、ほうろう板、ガラスなどのシート状あるいは板状の基板の上に、公知の処方により得られる例えばラビング処理したポリイミド膜、ポリビニルアルコール膜、または酸化珪素の斜め蒸着膜などの配向能を付与した配向膜を有するものが挙げられる。また他の例としては、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミド、ポリエーテルアルコール、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、セルロース系プラスチックス、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などのプラスチックスフィルムまたはシート表面に、ラビング処理したポリイミド膜、ポリビニルアルコール膜、または酸

化珪素の斜め蒸着膜などの配向能を付与した配向膜を有する基板があげられる。また、これらのプラスチックフィルム表面を直接ラビング処理した配向基板などを挙げることができる。またこれらのプラスチックスフィルムまたはシートのうち、結晶性の高いものについては1軸延伸するだけでディスコティック液晶の配向能をもつものもあり、それらについては直接ラビング処理またはラビングポリイミド膜などの配向膜が必要なく、そのまま配向基板として用いることができる。具体的にはポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレートなどを挙げることができる。

【0038】これらの配向基板上にディスコティック液晶材料を塗布、熱処理、冷却することにより、液晶状態における配向形態を損なうことなく固定化された薄膜(補償板)を配向基板上に形成する。

【0039】ディスコティック液晶材料を配向基板上に塗布するには、該材料を溶融させて塗布する溶融塗布、および溶媒に該材料を溶解して塗布する溶液塗布がある。本発明では製造プロセス上溶液塗布が望ましい。

【0040】溶液塗布の際の溶媒としては、ディスコティック液晶材料の種類にもよるが、通常、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、オルソジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、フェノール、パラクロロフェノールなどのフェノール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メトキシベンゼン、1,2-ジメトキシベンゼンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、tert-ブチルアルコール、グリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキシレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、γ-ブチロラクトン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、トリエチルアミン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ブチロニトリル、ジメチルスルホキサイド、二硫化炭素など、およびこれらの混合溶媒などが用いられる。

【0041】溶液の濃度は、ディスコティック液晶材料の溶解性や補償板の膜厚に依存するため一概には言えないが、通常1~60重量%の範囲で使用され、好ましくは3~40重量%の範囲で用いる。

【0042】塗布方法としては、例えばスピンドルコート法、ロールコート法、プリント法、浸漬引き上げ法、カーテンコート法（ダイコート法）などによって、ディスコティック液晶材料を溶解した溶液を配向基板上に塗布し塗布膜を形成する。なお本発明の製造方法では、1枚または2枚の配向基板を利用して該塗布膜を形成することができる。本発明では通常、1枚の配向基板と空気界面とを利用して、該塗布膜を形成する方がコスト面、製造ラインの簡略化において望ましい。

【0043】塗布した後、溶媒を除去し、配向基板上に膜厚の均一なディスコティック液晶材料の層を形成する。溶媒除去条件は特に限定されず、溶媒が概ね除去でき、該液晶材料の層が流动したり流れ落ちたりしなければ良い。通常、室温での風乾、ホットプレートでの乾燥、乾燥炉での乾燥、温風や熱風の吹き付けなどを利用して溶媒を除去する。

【0044】溶媒を除去した後、熱処理によって好ましくは均一でモノドメインな薄膜を配向基板上に形成する。熱処理は、ディスコティック液晶材料の液晶状態で配向させるか、または一旦液晶相を呈する温度範囲よりもさらに高温の等方性流体状態にした後、液晶相を呈する温度範囲にまで温度を下げるにより行う。通常熱処理温度は、50~300°Cの範囲で行われ、特に100~270°Cの範囲が好適である。さらに150~250°Cの温度が好適である。配向膜上で液晶状態において十分な配向を得るために必要な時間は、ディスコティック液晶材料の種類、分子量などによって異なり、一概には言えないが通常5秒~2時間の範囲、好ましくは10秒~40分の範囲、特に好ましくは20秒~20分の範囲で行う。5秒より短い場合、ディスコティック液晶材料層の温度が所定温度まで上がりきらず配向不十分となる恐れがある。また、2時間より長い場合には生産性が低下するのであまり好ましくない。

【0045】なお、ディスコティック液晶材料を溶融状態で、配向基板上に塗布した後に熱処理することによって、同様の配向形態を得ることができる。また、熱処理を行いつつディスコティック液晶材料層に電場や磁場を印加しながら配向させても特に構わない。

【0046】こうして得られた配向形態を、次に該液晶材料のガラス転移点以下の温度に冷却することによって、液晶状態における配向形態を損なわずに固定化できる。一般的に、冷却の過程で結晶相が出現する場合、液晶状態における配向は結晶化にともない破壊されてしまうが、本発明に用いられるディスコティック液晶材料は結晶相を全く有しないか、潜在的に結晶相を有していても冷却時には結晶相が現れない性質を持ったもの、ある

いは明瞭な結晶転移点および液晶転移点は確認されないものの補償素子としての使用温度範囲内においては流动性がなく、かつ外場や外力を加えても配向形態が変化しない、というような性質のものを用いるため、結晶化による配向形態の破壊は起こらない。

【0047】冷却の条件は、熱処理雰囲気中から室温中に取り出すだけで均一に固定化することができる。また空冷、水冷などの強制冷却、徐冷などを行っても何ら差し支えなく、さらに冷却速度にも特に制限はない。

【0048】熱処理後、冷却することによって得られる本発明の補償板は、その配向条件、ディスコティック液晶材料の種類、性質などによってその配向形態が異なる。配向形態としては、ディスコティック液晶のダイレクターが配向基板の法線方向にあるホメオトロピック配向（図1のa）、該ダイレクターが配向基板の法線方向から一定角度傾いたチルト配向などの負の一軸性構造（図1のb）、または該ダイレクターがディスコティック液晶から成る層の一方の界面付近とそれとは逆の他方の界面付近とでその角度が異なったハイブリッド配向（図1のc）などが挙げられる。

【0049】本発明におけるディスコティック液晶材料より成る補償板は、上記のいずれの配向形態を有したものでもよく、好ましくは均一でモノドメインなディスコティックネマティック相を示し、かつ液晶状態において形成した配向形態を該配向形態が損なわれることなく容易に固定化した補償板であり、さらに好ましくは、均一でモノドメインなディスコティックネマティック相を示すとともに液晶状態において補償板の上界面と下界面との膜厚方向におけるディスコティック液晶のダイレクターが、該補償板の上界面付近と下界面付近では該補償板法線と該ダイレクターとのなす角度が異なったハイブリッド配向を形成した補償板である。ここでハイブリッド配向とは、単層の薄膜において、該薄膜の両界面、すなわち配向基板側の薄膜界面付近とそれとは逆の薄膜界面付近に存在するディスコティック液晶のダイレクターが、薄膜平面での投影ベクトルが同一方向でありながら膜厚方向に於ける角度が異なった配向形態を言う。その膜厚方向における角度範囲は、補償板界面付近に存在するディスコティック液晶分子のダイレクターと補償板平面法線とのなす最小の角度の絶対値、すなわち該液晶分子のダイレクターと補償板平面における法線とのなす鈍角側ではない角度（0度以上90度以下の範囲となる角度）をa度とした際に、[90度-a度]により求められる角度が、該補償板の上面または下面の一方においては、通常60度以上90度以下の角度をなし、当該面の反対面においては、通常0度以上50度以下である。より好ましくは一方の角度の絶対値が80度以上90度以下、他方の角度の絶対値が0度以上30度以下である。

【0050】本発明の液晶表示素子用補償板は、好ましくはハイブリッド配向を形成しているためにダイレクタ

一が厚み方向で異なる方向を向いており、補償板という構造体として見た場合、もはや光軸は存在せず一軸性は失われている。このような、液晶の配向形態中を光が通過する際、従来得られなかつた複雑な複屈折挙動を観察することができる。

【0051】上記ハイブリッド配向において、補償板法線と該補償板界面付近に存在するディスコティック液晶分子のダイレクターと補償板平面とのなす角度の絶対値が、補償板の上面または下面の一方においては、0度以上90度以下の範囲内、また当該面の反対面においては、0度以上50度以下の範囲内において、使用するディスコティック液晶材料、配向基板などを適宜選択することにより所望の角度にそれぞれ調整することができる。また、いったん補償板を形成した後でも、例えば、補償板表面を均一に削る、溶剤に浸して補償板の表面を均一に溶かす、などといった方法を用いることにより所望の角度に調節することができる。尚この際に用いられる溶剤は、ディスコティック液晶材料、配向基板の種類によって適宜選択する。

【0052】本発明に用いられるディスコティック液晶材料は、液晶状態から固定化する際に、液晶相から結晶相への転移が起こることがない。そのために、該液晶材料が液晶状態において形成した配向形態を損なうことなく固定化することができる。また補償板を形成した後、使用条件下で配向形態が保たれ、かつ固体と同様に取扱いができるものが望ましい。なおここで固定化された状態とは、液晶構造がアモルファスなガラス状態で凍結された状態が最も典型的、かつ好ましい態様ではあるが、それだけには限定されない。すなわち液晶表示素子用補償板の使用条件下、具体的に通常0℃から50℃、より過酷な条件下では-30℃から70℃の温度範囲において、ディスコティック液晶材料より形成される補償板に流動性を全く示さず、また外力や外場によって配向形態に変化を生じさせることなく、液晶状態において形成した配向形態を安定に保ち続けることができる状態を意味する。

【0053】以上説明したように、ディスコティック液晶材料を配向基板上に塗布し、熱処理後、冷却することによって液晶表示素子用補償板を製造することができる。本発明の製造方法によって得られた補償板を実際に液晶セルに配置する場合、上述の配向基板を本補償板から剥離して、該補償板単体で用いる、配向基板上に形成したそのままの状態で使用する、ということが考えられる。

【0054】補償板単体として用いる場合には、配向基板を補償板との界面で、ロールなどを用いて機械的に剥離する方法、構造材料すべてに対する貧溶媒に浸漬したのち機械的に剥離する方法、貧溶媒中で超音波をあてて剥離する方法、配向基板と補償板との熱膨張係数の差を利用して温度変化を与えて剥離する方法、配向基板その

もの、または配向基板上の配向膜を溶解除去する方法などを例示することができる。剥離性は、用いるディスコティック液晶材料と配向基板の密着性によって異なるため、その系に最も適した方法を採用すべきである。

【0055】次に、配向基板上に形成した状態で補償板を用いる場合、配向基板が透明で光学的に等方であるか、あるいは配向基板が液晶表示素子にとって必要な部材である場合には、そのまま目的とする光学補償素子として使用することができる。さらに、配向基板上でディスコティック液晶材料を配向固定化して得られた、該補償板を該基板から剥離して、光学用途により適した別の基板上に移しかえて使用することもできる。

【0056】例えば、使用する配向基板が、例えばハイブリッド配向形態を得るために必要なものではあるが、補償素子として使用する場合の性質には、好ましくない影響を与えるような該基板を用いた場合、その基板を補償板から除去して用いることができる。具体的には次のような方法を探ることができる。

【0057】目的とする補償素子に適した基板（以下、第2の基板と言う）と配向基板上の補償板とを、接着剤または粘着剤を用いて貼りつける。次に、配向基板と補償板の界面で、配向基板を剥離し、補償板すなわちディスコティック液晶材料層を補償素子に適した第2の基板側に転写して目的とする補償素子を製造することができる。

【0058】転写に用いられる第2の基板としては、適度な平面性を有するものであれば特に限定されないが、ガラスや透明で光学的等方性を有するプラスチックフィルムなどが好ましい。かかるプラスチックフィルムの例としては、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルファン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、アモルファスピオリオレフィン、トリアセチルセルロースあるいはエポキシ樹脂などをあげることができる。なかでもポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、トリアセチルセルロース、ポリエーテルスルファンなどが好ましく用いられる。また、光学的に異方性であっても、液晶表示素子にとって必要な部材である場合には使用することができる。このような例としては、ポリカーボネートやポリスチレンなどのプラスチックフィルムを延伸して得られる位相差フィルム、偏光フィルムなどがあげられる。

【0059】さらに用いられる第2の基板の例として、液晶表示セルそのものをあげることができる。液晶表示セルは、上下2枚の電極付きのガラスまたはプラスチック基板を用いており、この上下いずれかあるいは両面に本発明の補償板を転写すれば、本補償板の組み込みがすでに達成されることになる。また表示セルを形成するガラス基板またはプラスチック基板そのものを配向基板として本発明の補償板を製造することももちろん可能

である。

【0060】転写に用いられる第2の基板と配向固定化されたディスコティック液晶材料層とを貼りつける接着剤または粘着剤は、光学グレードのものであれば特に制限はないが、アクリル系、エポキシ系、エチレン-酢酸ビニル共重合体系、ゴム系などを用いることができる。

【0061】本発明の補償板を補償素子に適した第2の基板への転写方法は、接着後配向基板を補償板との界面で剥離することにより行える。剥離の方法は、上述でも説明したが、ロールなどを用いて機械的に剥離する方法、構造材料すべてに対する貧溶媒に浸漬したのち機械的に剥離する方法、貧溶媒中で超音波をあてて剥離する方法、配向基板と該補償板との熱膨張係数の差を利用して温度変化を与えて剥離する方法、配向基板そのもの、または配向基板上の配向膜を溶解除去する方法などを例示することができる。剥離性は、用いるディスコティック液晶材料と配向基板の密着性によって異なるため、その系に最も適した方法を採用すべきである。

【0062】本発明の補償板は、さらに光学的に重要なディスコティック液晶材料層、すなわち補償板表面を保護する目的で、ディスコティック液晶の片面または両面をアクリル系あるいはエポキシ系などのオーバーコート層を設けることもできる。これらは本発明の補償板にとって本質的なものではないが、光学的には等方的であることが好ましく、これらにより光学素子としての強度を増すことができ、製品としての耐久性を増すことができる。

【0063】このようにして得られた本発明の補償板は、前述の通り液晶ディスプレイに対して色・視野角補償効果をもつ。なかでもTN液晶セルをノーマリホワイトモードで駆動するディスプレイに対しては視野角補償効果（視野角改良効果）およびOCBモードの液晶ディスプレイに対しては色・視野角補償効果を発現する。本発明の補償板が、各種液晶ディスプレイに対して補償効果を示すための補償板の膜厚は、対象とする液晶ディスプレイの方式やパラメーターに依存するので一概には言えないが、通常0.1μm以上40μm以下の範囲であり、より好ましくは0.2μm以上20μm以下の範囲、特に好ましくは0.4μm以上1.0μm以下の範囲である。膜厚が0.1μmより薄い場合、補償効果が十分得られない恐れがある。膜厚が40μmを越える場合は、ディスプレイの表示が不必要に色づく恐れがある。ただし本発明の補償板の性能をより高く引き出すためには、補償板のパラメーターや軸配置をさらに詳細に考慮することが好ましい。

【0064】一般に、補償板の構造を特徴づける光学パラメーターや物性値としては、ダイレクターの角度、膜厚、見かけの面内リターデーション、平均チルト角を挙げることができ、それらについて以下に説明する。

【0065】先ず補償板界面近傍のディスコティック液

晶のダイレクターが、補償板平面となす角は、該補償板の上面付近もしくは下面付近の一方においては60度以上90度以下、好ましくは70度以上90度以下の角度をなし、当該面の反対面においては0度以上50度以下、好ましくは0度以上30度以下であることが好ましい。この条件を満たさない場合、液晶セルの選択表示時における屈折率構造の特徴である基板界面付近で液晶のダイレクターが基板に略平行、膜厚方向の中央部で略垂直という屈折率の変化に対し、補償を十分に行えなくなる恐れがある。従って、ハイブリッド配向を形成していない、例えばチルト配向を形成した補償板などを用いる際には、少なくとも2枚の該補償板を積層して用いる。具体的には図1の(a)と(b)とを積層するなどの方法によって擬似的にハイブリッド配向を形成する。ハイブリッド配向を形成した補償板を用いない場合には、このような方法によって上記の条件を満たさなければ補償効果を改善することができない。

【0066】次に補償板の膜厚は、液晶のもつ固有の複屈折値との関連において制御する必要がある。ここでいう固有の複屈折値（以下△nとも呼ぶ）とは、本発明の製造方法により得られる補償板を構成しているディスコティック液晶材料より成る薄膜が、極微小領域においてもつダイレクターに垂直な方向の屈折率（以下n_oとも呼ぶ）とダイレクターに平行な方向の屈折率（以下n_eとも呼ぶ）の差のことである。このような屈折率はアッペル屈折計が、連続的に屈折率が変化する構造であっても、測定界面近傍の情報を提供する性質があることを利用して求めることもできる。

【0067】また、ディスコティック液晶材料を2枚の同じ界面の基板に挟んでハイブリッド配向形態を抑制し、ダイレクターが一方向に向くように配向せしめた試料を測定することによって求めることができる。このようにして得られた固有の複屈折値と補償板を構成しているディスコティック液晶材料より成る薄膜の絶対膜厚との積の絶対値は、TNモードのディスプレイを補償する場合、2.0nm以上1000nm以下の範囲であり、好ましくは50nm以上600nm以下であり、特に好ましくは100nmから400nm以下の範囲である。この範囲にある場合、本発明の製造方法によって得られた補償板は、十分な補償効果を発現する。20nm未満の時は、液晶ディスプレイの視野角特性をほとんど変化させることができない恐れがある。また1000nmを超える時は、液晶表示に不必要的色付きが生じる恐れがある。尚、本発明の製造方法によって得られた補償板は、ディスコティック液晶材料より成る薄膜を複数枚または該製造方法によって得られた補償板自体を複数枚で使用することもできるが、その場合、それぞれのディスコティック液晶材料より成る薄膜について、固有の複屈折値と絶対膜厚との積の値の絶対値が、これらの範囲内にあることが好ましい。OCBモードのディスプレイを

補償する場合は、上記の値は通常 50 nm 以上 200 nm 以下が好ましい。

【0068】次に正面における、面内の見かけのリターデーション値について説明する。ハイブリッド配向では、ダイレクターが一般に薄膜平面に対して垂直な方向にないために、薄膜平面に垂直な方向から観察したとき、見かけ上複屈折が生じることになる。ダイレクターをディスコティック液晶性材料より成る薄膜面内に投影したとき得られる方向が、見かけ上進相軸で、それと垂直な面内の方角が遅相軸となる。この正面における、見かけのリターデーション値は、エリプソメトリー等の偏光光学測定により容易に求めることができる。本発明の補償板を構成するディスコティック液晶材料より成る薄膜における、見かけのリターデーション値は、TNモードのディスプレイを補償する場合、550 nm の単色光に対し、通常 5 nm から 500 nm の範囲、より好ましくは 10 nm から 300 nm の範囲、特に好ましくは 15 nm から 150 nm の範囲である。見かけのリターデーション値が、5 nm 未満の場合には、補償効果があまり期待できない恐れがある。また 500 nm より大きい場合には、斜めからみたときに TN モードの液晶ディスプレイに不必要的色付きが生じる恐れがある。本発明の補償板を複数枚で使用する場合は、それぞれの該薄膜の見かけのリターデーション値の絶対値がこれらの範囲内にあることが好ましい。また OCB モードのディスプレイを補償する場合、上記の値は通常 10 nm から 800 nm の範囲が好ましい。

【0069】次にパラメーターとして、見かけの平均チルト角が挙げられる。これは、ディスコティック液晶のダイレクターが基板法線となす角度の平均的な値である。これは、結晶構造の解析に有効な、クリスタルローテーション法を応用して求めることができる。測定方法は以下の通りである。

① まず直交した偏光子の間に、本発明の補償板を挟む。但し、その配置の仕方は、ディスコティック液晶のダイレクターの投影ベクトルと、偏光子の透過軸が 45 度の角度を成すようにする。

② 次に、基板上の該薄膜を、基板面におけるディスコティック液晶のダイレクターの投影ベクトル方向に沿って、該薄膜を基板ごと傾け、透過率を測定する。

③ ディスコティック液晶性材料より成る薄膜の傾き角と透過率の関係から、平均チルト角を計算により求めること。

【0070】尚、偏光子を補償板より光源に近い側に 1 枚だけ置き、出射光を偏光解析して見かけのリターデーション値を求める方法も同様に採用することができる。但しハイブリッド配向を形成したディスコティック液晶材料より成る薄膜を構成部材とした補償板は、光軸が一定方向にある負の一軸性構造とは完全に等価ではない。すなわち負の一軸性構造では、一般に透過率がほぼゼロ

に落ちつく傾き角度が存在し、これは試料の光軸に沿つて入射光が進んだことに対応している（ただし、薄膜界面での光の屈折を考慮する）。それに対しハイブリッド配向では、光軸が存在しないため完全に透過率がゼロになる傾き角度は存在しない。そのため、透過率の極小値あるいは透過率と傾き角の関係を示す曲線の曲率が最も近い、均一チルト配向のチルト角を、ハイブリッド配向を形成した該薄膜の平均チルト角とすることにする。このようにして求められた平均チルト角は、通常 2 度から 60 度の範囲であり、好ましくは 5 度から 50 度の範囲、さらに好ましくは 10 度から 45 度の範囲である。平均チルト角が 2 度未満の時は、補償効果があまり発現されない恐れがある。また、平均チルト角が 60 度を超える場合には、厚み方向の平均屈折率が、面内のそれに比べて大きくなりすぎ、補償効果が十分に得られなくなる恐れがある。

【0071】以上、本発明の製造方法によって得られるハイブリッド配向を形成した場合におけるディスコティック液晶材料より成る薄膜を構成部材とした補償板の構造を詳述できる光学パラメーターや物性値として、ダイレクターの角度、膜厚、面内の見かけのリターデーション値、平均チルト角について説明した。上記の値は、全て測定可能であり、それぞれについて好ましい範囲内にあることが当然好ましい。しかしながら、補償板の形態によっては、全てについて測定が困難な場合がある。このような場合、これらの値は互いに相関があるため、これらのうち少なくとも 2 つを測定し、それぞれについて上述の好ましい範囲内にあれば実用上差し支えない。例えば同じ液晶材料を用い、同様な方法で配向させた場合、本発明では一般に薄膜界面でのダイレクターの角度や、平均チルト角は膜厚によらず一定であり、またリターデーション値は膜厚に比例する。

【0072】以上説明したように本補償板を、1 枚または複数枚で使用することによりノーマリーホワイトモードの TN 液晶ディスプレイ、OCB モードの液晶ディスプレイを始めとする種々の液晶ディスプレイに対して特に視野角改善に絶大な効果を發揮する。また従来の液晶高分子から成る補償板（補償素子）、例えば負の一軸性屈折率構造を持つ光学フィルム、正の一軸性屈折率構造をもつ光学フィルム、または二軸性の屈折率構造を持つ光学フィルムなどと組み合わせて使用することも可能である。さらに偏光板として、視野角依存性が改良された偏光板と併せて使用することも可能である。但し、補償に対して決定的な役割を果たすのは本発明の製造方法によって得られた補償板であり、従来の液晶高分子からなる補償板（補償素子）のみを如何様に組み合わせて用いたとしても、本発明の製造方法によって得られた補償板の如き優れた補償効果を発現させることは不可能である。

【0073】以上のように、本発明の製造方法によって

得られる補償板を種々の液晶ディスプレイに備えることによって、視角による僅かな色の変化や、明暗の変化も殆ど感じることがない。また、ディスプレイを大面積化した際にも、画面中央部と周辺部とで同一の表示を行うことも可能である。

【0074】なお本発明の製造方法によって得られる補償板において、該補償板を構成しているディスコティック液晶材料より成る薄膜を、ハイブリッド配向を形成した該薄膜にした場合、ハイブリッド配向であるがゆえに、補償板の上下は等価でなく、どちらの面を駆動用液晶セルに近い方にするかによって補償効果に多少の違いが見られる。さらに該補償板においては、界面近傍の液晶のダイレクターがフィルム平面となす角は、フィルムの上面もしくは下面の一方においては60度以上90度以下角度をなし、当該面の反対面においては0度以上50度以下であり、どちらの面を液晶セルに近い側にしてもよいが、ダイレクターがフィルム平面となす角度がより大きい面（該角度が60度から90度である面）を駆動用液晶セルに近く、偏光板から遠くなるように設置する方が望ましい。

【0075】

【実施例】以下に実施例を挙げ本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。調製例・実施例で用いた各分析法は以下の通りである。
(光学顕微鏡観察) オリンパス製の偏光顕微鏡 BX-50を用いて、オルソスコープ観察およびコノスコープ観察を行った。また、液晶相の同定はメトラーホットステージ(FP-80)上で加熱しながらテクスチャ観察することにより行った。

(偏光解析) 溝尻光学工業所製エリプソーメーター DV-A-36 VWLDを用いて行った。

(屈折率測定) アタゴ製 アッペ屈折計 Type-4Tを用いて行った。

(膜厚測定) 小坂研究所製 高精度薄膜段差測定器 ET-10を主に用いた。また、干渉波測定(日本分光製 紫外・可視・近赤外分光光度計 V-570)と屈折率のデーターから膜厚を求める方法も併用した。

【0076】ディスコティック液晶材料の調整

(調製例1) ヘキサヒドロキシトリフェニレン 50 mmol、4-ブキシ安息香酸 100 mmol、4-ヘキシルオキシ安息香酸 100 mmol、4-オクチルオキシ安息香酸 100 mmol、無水酢酸 1500 mmolの混合物をメカニカルスターーラーを備えた容量500mlのガラス容器に仕込み、窒素雰囲気下、20℃で1時間加熱した。続いて1時間かけ、副生した酢酸および未反応無水酢酸を留去しながら260℃まで昇温した。反応温度200℃付近で、反応物のサンプリングを行い、該反応物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で測定した(カラム: DuPont社製Zorvax ODS 4.6×250mm、移動相: CH₃CN/H₂O/H₃PO₄=60/40/0.1、流速: 1.0 ml/min、保持時間: 8.3 min)。

(HPLC) で測定した(カラム: DuPont社製Zorvax ODS 4.6×250mm、移動相: C₁₈ 50 mmol、4-tert-ブチル安息香酸 145 mmol、4-ヘプチルオキシ安息香酸 145 mmol、無水酢酸 1500 mmolの混合物を、メカニカルスターーラーを備えた容量500mlのガラス容器に仕込み、窒素雰囲気下、120℃で1時間加熱した。続いて1時間かけ、副生した酢酸および未反応無水酢酸を留去しながら250℃まで昇温した。反応温度200℃付近で、反応物のサンプリングを行い、該反応物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で測定した(カラム: DuPont社製Zorvax ODS 4.6×250mm、移動相: CH₃CN/H₂O/H₃PO₄=60/40/0.1、流速: 1.0 ml/min、保持時間: 8.3 min)。

H₃CN/H₂O/H₃PO₄=60/40/0.1、流速: 1.0 ml/min、保持時間: 8.3 min)。測定した結果、ヘキサヒドロキシトリフェニレンはほぼ確認されず、ヘキサヒドロキシトリフェニレンのアセチル化物であるヘキサセトキシトリフェニレンの生成が確認された。260℃まで昇温した後、同温度で2時間反応後、50 ml/分の窒素気流下、280℃で8時間反応させディスコティック液晶材料(材料1)を得た。この材料のアイソトロピック転移温度は280℃であった。

【0077】(調製例2) ヘキサヒドロキシトリフェニレン 50 mmol、4-tert-ブチル安息香酸 145 mmol、4-ヘプチルオキシ安息香酸 145 mmol、無水酢酸 1500 mmolの混合物を、メカニカルスターーラーを備えた容量500mlのガラス容器に仕込み、窒素雰囲気下、120℃で1時間加熱した。続いて1時間かけ、副生した酢酸および未反応無水酢酸を留去しながら250℃まで昇温した。反応温度200℃付近で、反応物のサンプリングを行い、該反応物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で測定した(カラム: DuPont社製Zorvax ODS 4.6×250mm、移動相: CH₃CN/H₂O/H₃PO₄=60/40/0.1、流速: 1.0 ml/min、保持時間: 8.3 min)。

測定した結果、ヘキサヒドロキシトリフェニレンはほぼ確認されず、ヘキサヒドロキシトリフェニレンのアセチル化物であるヘキサセトキシトリフェニレンの生成が確認された。250℃まで昇温した後、同温度で3時間反応後、50 ml/分の窒素気流下、260℃で8時間反応させディスコティック液晶材料(材料2)を得た。この材料のアイソトロピック転移温度は267℃であった。

【0078】(調製例3) ヘキサヒドロキシトリフェニレン 50 mmol、4-tert-ブチル安息香酸 112 mmol、ステアリン酸 112 mmol、セバシン酸 40 mmol、無水酢酸 1500 mmolの混合物を、メカニカルスターーラーを備えた容量500mlのガラス容器に仕込み、窒素雰囲気下、120℃で1時間加熱した。続いて1時間かけ、副生した酢酸および未反応無水酢酸を留去しながら250℃まで昇温した。反応温度200℃付近で、反応物のサンプリングを行い、該反応物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で測定した(カラム: DuPont社製Zorvax ODS 4.6×250mm、移動相: CH₃CN/H₂O/H₃PO₄=60/40/0.1、流速: 1.0 ml/min、保持時間: 8.3 min)。測定した結果、ヘキサヒドロキシトリフェニレンはほぼ確認されず、ヘキサヒドロキシトリフェニレンのアセチル化物であるヘキサセトキシトリフェニレンの生成が確認された。250℃まで昇温した後、同温度で3時間反応後、280℃に昇温し3時間反応、次いで1 mmHg の

減圧下、280°Cで1時間加熱することによりディスコティック液晶材料(材料3)を得た。この材料のアイソトロピック転移温度は281°Cであった。

【0079】(調製例4)ヘキサヒドロキシトリフェニレン 50mmol、4-tert-ブチル安息香酸 75mmol、4-ペンチル安息香酸 75mmol、4-ヘキシルオキシ安息香酸 75mmol、4-ヘプチルオキシ安息香酸 80mmol、無水酢酸 1500mmolの混合物を、メカニカルスターラーを備えた容量500mlのガラス容器に仕込み、窒素雰囲気下、120°Cで1時間加熱した。続いて1時間かけ、副生した酢酸および未反応無水酢酸を留去しながら250°Cまで昇温した。反応温度200°C付近で、反応物のサンプリングを行い、該反応物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で測定した(カラム: DuPont社製Zorvax ODS 4.6×250mm、移動相: CH₃CN/H₂O/H₃PO₄=60/40/0.1、流速: 1.0ml/min、保持時間: 8.3min)。

測定した結果、ヘキサヒドロキシトリフェニレンはほぼ確認されず、ヘキサヒドロキシトリフェニレンのアセチル化物であるヘキサセトキシトリフェニレンの生成が確認された。250°Cまで昇温した後、同温度で3時間反応後、290°Cで8時間反応を行いディスコティック液晶材料(材料4)を得た。この材料のアイソトロピック転移温度は284°Cであった。

【0080】(調製例5)ヘキサヒドロキシトリフェニレン 50mmol、6-ヘキシルオキシー-2-ナフトエ酸 150mmol、4-ペンチルオキシ安息香酸 150mmol、無水酢酸 1500mmolの混合物を、メカニカルスターラーを備えた容量500mlのガラス容器に仕込み、窒素雰囲気下、110°Cで2時間加熱した。続いて1.5時間かけ、副生した酢酸および未反応無水酢酸を留去しながら250°Cまで昇温した。反応温度200°C付近で、反応物のサンプリングを行い、該反応物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で測定した(カラム: DuPont社製Zorvax ODS 4.6×250mm、移動相: CH₃CN/H₂O/H₃PO₄=60/40/0.1、流速: 1.0ml/min、保持時間: 8.3min)。測定した結果、ヘキサヒドロキシトリフェニレンはほぼ確認されず、ヘキサヒドロキシトリフェニレンのアセチル化物であるヘキサセトキシトリフェニレンの生成が確認された。250°Cまで昇温した後、同温度で3時間反応後、50ml/分の窒素気流下、260°Cで6時間反応を行いディスコティック液晶材料(材料5)を得た。この材料のアイソトロピック転移温度は284°Cであった。

【0081】(調製例6)ヘキサヒドロキシトリフェニレン 50mmol、4-ヘプチルオキシ安息香酸 280mmol、テレフタル酸 10mmol、無水酢酸 1500mmolの混合物を、メカニカルスターラー

を備えた容量500mlのガラス容器に仕込み、窒素雰囲気下まず125°Cで1時間加熱し、続いて2時間かけて副生した酢酸および未反応無水酢酸を留去しながら240°Cまで昇温した。反応温度200°C付近で、反応物のサンプリングを行い、該反応物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で測定した(カラム: DuPont社製Zorvax ODS 4.6×250mm、移動相: CH₃CN/H₂O/H₃PO₄=60/40/0.1、流速: 1.0ml/min、保持時間: 8.3min)。測定した結果、ヘキサヒドロキシトリフェニレンはほぼ確認されず、ヘキサヒドロキシトリフェニレンのアセチル化物であるヘキサセトキシトリフェニレンの生成が確認された。240°Cまで昇温した後、同温度で3時間反応後、280°Cに昇温して6時間反応を行いディスコティック液晶材料(材料6)を得た。この材料のアイソトロピック転移温度は235°Cであった。

【0082】(調製例7)ヘキサヒドロキシトリフェニレン 5mmol、4'-ヘプチルオキシ[1,1'-(ビフェニル)-4-カルボン酸 7mmol、4-ヘキシルオキシ安息香酸 19mmol、4,4'-(エタノール-1,2-ジイルビスオキシ)ビス安息香酸 2mmol、無水酢酸 150mmol]を用い、これを容量200mlのガラス容器に仕込み、窒素雰囲気下、125°Cで45分加熱した。続いて1時間かけて副生した酢酸および未反応無水酢酸を留去しながら250°Cまで昇温した。反応温度200°C付近で、反応物のサンプリングを行い、該反応物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で測定した(カラム: DuPont社製Zorvax ODS 4.6×250mm、移動相: CH₃CN/H₂O/H₃PO₄=60/40/0.1、流速: 1.0ml/min、保持時間: 8.3min)。測定した結果、ヘキサヒドロキシトリフェニレンはほぼ確認されず、ヘキサヒドロキシトリフェニレンのアセチル化物であるヘキサセトキシトリフェニレンの生成が確認された。250°Cまで昇温した後、同温度で3時間反応後、20ml/分の窒素気流下で6時間反応を行いディスコティック液晶材料(材料7)を得た。この材料のアイソトロピック転移温度は282°Cであった。

【0083】(調製例8)ヘキサヒドロキシトリフェニレン 50mmol、4-オクチルオキシ安息香酸 120mmol、6-ペンチルオキシー-2-ナフトエ酸 180mmol、無水酢酸 2000mmolの混合物を、メカニカルスターラーを備えた容量500mlのガラス容器に仕込み、窒素雰囲気下、120°Cで1時間加熱した。続いて1時間かけて副生した酢酸および未反応無水酢酸を留去しながら250°Cまで昇温した。反応温度200°C付近で、反応物のサンプリングを行い、該反応物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で測定した(カラム: DuPont社製Zorvax ODS 4.6×250mm、移動相: CH₃CN/H₂O/

$H_3PO_4 = 60/40/0$, 1、流速: 1.0 ml/m i n、保持時間: 8.3 m i n)。測定した結果、ヘキサヒドロキシトリフェニレンはほぼ確認されず、ヘキサヒドロキシトリフェニレンのアセチル化物であるヘキサアセトキシトリフェニレンの生成が確認された。250°Cまで昇温した後、同温度で2時間反応後、50 ml/分の窒素気流下、280°Cで6時間反応させ、ディスコティック液晶材料(材料8)を得た。この材料のアイソトロピック転移温度は283°Cであった。

【0084】(調製例9) ヘキサヒドロキシトリフェニレン 50 mmol、4-ヘキシル安息香酸 220 mmol、4-ヘプチル安息香酸 75 mmol、アジピン酸 5 mmol、無水酢酸 1600 mmolを用い、実施例5と同様の方法で反応を行いディスコティック液晶材料(材料9)を得た。この材料のアイソトロピック転移温度は277°Cであった。

【0085】(調製例10) ヘキサヒドロキシトリフェニレン 50 mmol、3-ヘプチルオキシ安息香酸 200 mmol、6-ヘプチルオキシ-2-ナフトエ酸 100 mmol、無水酢酸 1400 mmolをメカニカルスターーラーを備えた容量500 mlのガラス製容器に仕込み、窒素雰囲気下まず120°Cで1時間加熱した。続いて1時間かけて副生した酢酸および未反応無水酢酸を留去しながら250°Cまで昇温した。反応温度200°C付近で、反応物のサンプリングを行い、該反応物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で測定した(カラム: DuPont社製Zorvax ODS 4.6×250 mm、移動相: $CH_3CN/H_2O/H_3PO_4 = 60/40/0$, 1、流速: 1.0 ml/m i n、保持時間: 8.3 m i n)。測定した結果、ヘキサヒドロキシトリフェニレンはほぼ確認されず、ヘキサヒドロキシトリフェニレンのアセチル化物であるヘキサアセトキシトリフェニレンの生成が確認された。250°Cまで昇温した後、同温度で2時間反応後、50 ml/分の窒素気流下、280°Cで6時間反応させディスコティック液晶材料(材料10)を得た。この材料のアイソトロピック転移温度は270°Cであった。

【0086】(調製例11) ヘキサヒドロキシトリフェニレン 50 mmol、6-ヘキシルオキシ-2-ナフトエ酸 250 mmol、4-ヘプチルオキシ桂皮酸 50 mmol、無水酢酸 1200 mmolを用い、実施例5と同様の方法で反応を行いディスコティック液晶材料(材料11)を得た。材料11のアイソトロピック転移温度は265°Cであった。

【0087】(ディスコティック液晶であることの証明) 上記の如くして得られたディスコティック液晶材料は、ホットプレート上、偏光顕微鏡下の観察の結果、M o l. Cryst. Liq. Cryst., 106, 1 21-146, 1984 (C. Destra de la) に写真で示されているものと同様なシュリーレンテクスチ

ヤーを観察し、ディスコティックネマティック相の存在を確認した。調整例1~11で得られた全ての該液晶材料は、ディスコティックネマティック相の状態からさらに昇温したところで等方相となつた。この温度をアイソトロピック転移温度とした。

【0088】(実施例1) 材料1 (5 g) を45 gのクロロホルムに溶解させ10重量%の溶液を調製した。この溶液を30 cm角のラビング処理をしたポリイミドフィルムに印刷法により塗布した。次いで80°Cのホット

プレート上で乾燥し、オーブンで230°Cで20分間熱処理した後、室温中に取り出して冷却して、まずポリイミドフィルム上に材料1を配向固定化し補償板1を得た。次いで紫外線硬化型の接着剤を補償板1の上に塗布した後、透光性フィルムであるトリアセチルセルロースフィルムでラミネートし、高压水銀灯の光を照射して接着剤を硬化させた。次にポリイミドフィルムを剥がして除去した。補償板1は接着剤を介してトリアセチルセルロースフィルム上にあり、補償板1/接着剤/トリアセチルセルロースよりなる無色透明な積層体1を得た。エリプソメーターを用いて積層体1の偏光解析を行ったところ、まず正面での見かけのリターデーション値は48 nmであった。見かけ上の進相軸は剥離前のポリイミドフィルムのラビング方向と平行な補償板面内に向かっていた。次に直交した偏光子の間に積層体1を挟み、補償板中の液晶のダイレクターの補償板面への投影ベクトルと、偏光子の透過軸が45度の角度をなすように配置し、積層体1をダイレクターの補償板面への投影ベクトル方向(ラビング方向に対応する方向と一致)にそって傾け、みかけのリターデーション値を測定した。図4のようにリターデーション変化は左右で非対称であり、また、極小値に於いてリターデーション値はゼロにはなつておらず、これらのことから補償板中のディスコティック液晶は、図1の(c)のモデルで示したような、厚み方向で配向方向の異なるハイブリッド配向をとっていることがわかった。また図2のリターデーション変化を計算機によりシミュレーションし、平均チルト角52度という結果を得た。なお、ディスコティック液晶の屈折率は、 $n_o = 1.64$ $n_e = 1.53$ であった。

【0089】(実施例2) 材料2 (500 g) を4.5 kgのフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒(重量比6/4)に溶解させ10重量%の溶液を調製した。配向基板としては幅40 cm、長さ500 mのポリエーテルエーテルケトンフィルムを選び、このフィルムをフィルム長手方向に沿ってラビングした。材料2の溶液をロールコート法により、ラビング処理したポリエーテルエーテルケトンフィルム上に連続的に塗布した。次いで80°Cの温風で大部分の溶媒を除去した後、長さ10 mの220°Cに設定された熱処理炉に1 m/分の搬送速度で送り出し(処理時間10分)、液晶を配向させ、室温中で冷却して液晶配向を固定化させた。補償板2の厚みは

1. $5 \mu\text{m}$ であった。次いで熱硬化型の接着剤を補償板の上に塗布した後、透光性フィルムであるトリアセチルセルロースフィルムでラミネートし、 90°C で1時間加温し接着剤を硬化させた。次にポリエーテルエーテルケトンを剥して除去した。補償板2は接着剤を介してトリアセチルセルロースフィルム上にあり、補償板2／接着剤／トリアセチルセルロースよりなる無色透明な積層体2を得た。エリプソメーターを用いて補償板2の偏光解析を行ったところ、まず正面での見かけのリターデーション値は 54 nm であった。見かけ上の進相軸はフィルムの長手方向にあった。次に直交した偏光子の間に積層体2を挟み、補償板中の液晶のダイレクターの補償板面への投影ベクトルと、偏光子の透過軸が 45° の角度をなすように配置し、積層体2をダイレクターの補償板面への投影ベクトル方向(ラビング方向に対応する方向)と一致)にそって傾け、みかけのリターデーション値を測定した。図3の結果が得られ、ディスコティック液晶はハイブリッド配向をとっており、平均チルト角は 23° であった。次に積層体2を2枚用い、TNセル(90° 度ねじれ、リターデーション 480 nm)に対する視野角改良効果を調べた。図4に示した配置でTNセルの上下偏光板間に積層体2を1枚ずつ挟みコントラストを測定した。その結果図5に示したように、積層体2を用いた液晶表示装置は、積層体2が無い場合に比べ、コントラスト比 100 以上の領域が大きく広がることがわかつた。

【0090】(実施例3) 材料3を 10重量\% 含むキシレン溶液を調製し、ラビングポリイミド膜を有するガラス基板(30cm角、厚み 1.1 mm)上に印刷法により塗布した。次いで風乾し、 200°C で30分熱処理した後、室温中で冷却・固定化させた。得られた補償板3は透明で配向欠陥はなく、補償板の膜厚は $3.2\mu\text{m}$ であった。屈折率測定により、液晶のダイレクターは配向基板界面においては基板にほぼ垂直、空気界面側では基板にほぼ平行であり、 $n_e = 1.65$ $n_o = 1.55$ であった。これより n_o と n_e の屈折率差は 0.10 であり、これと膜厚との積は 320 nm となった。また面内の見かけのリターデーション値は 180 nm で、遅相軸はラビング方向と垂直な面内の方に向あった。また補償板3を実施例1と同様にラビング方向に沿って傾けて見かけのリターデーション値を測定し、平均チルト角が 41° という結果を得た。実施例1および2と同様に、補償板3はTNセルに対し良好な視野角改良効果を発現した。

【0091】(実施例4) 材料4(8g)を 92 g のクロロホルムに溶かし 8重量\% の溶液を調製し、ラビングポリイミド膜を有する 15 cm 角のガラス基板上にスピンドル法により塗布し、次いで 50°C のホットプレート上で乾燥し、オープンで 250°C で 15 分間熱処理した後、室温中に取り出して冷却し、補償板4を得た。該

補償板4の膜厚は $2.0\mu\text{m}$ であった。また屈折率測定により複屈折は 0.11 であり、これと膜厚との積は 220 nm となった。またエリプソメーターを用いて偏光解析を行ったところ、まず正面での見かけのリターデーションは 95 nm であった。進相軸はラビング方向と 8° ずれたフィルム面内の方に向あった。実施例1および2と同様に、補償板4はTNセルに対し良好な視野角改良効果を発現した。

【0092】(実施例5) 材料5(18g)を 182 g のクロロホルムに溶かし 9重量\% の溶液を調製し、ラビングポリイミド膜を有する 15 cm 角のガラス基板上に材料5溶液をスピンドル法により塗布した。次いで 55°C のホットプレート上で乾燥し、オープンで 230°C で 20 分間熱処理した後、室温中に取り出して冷却し、補償板5を得た。補償板5の膜厚は $4.0\mu\text{m}$ であった。

また屈折率測定により複屈折は 0.13 であり、これと膜厚との積は 520 nm となった。またエリプソメーターを用いて偏光解析を行ったところ、まず正面での見かけのリターデーションは 185 nm であった。進相軸はラビング方向と 3° ずれた層面内の方に向あった。また実施例1と同様にラビング方向に沿って傾けて見かけのリターデーション値を測定し、平均チルト角が 35° という結果を得た。実施例1および2と同様に、補償板5はTNセルに対し良好な視野角改良効果を発現した。

【0093】(実施例6) 材料6(20g)を 180 g のクロロホルムに溶かし、 10重量\% の溶液を調製した。次いで、ラビングポリイミド膜を有する 15 cm 角のガラス基板上に材料6溶液をスピンドル法により塗布し、次いで 65°C のホットプレート上で乾燥した。次いでオープンで 226°C で 25 分間熱処理した後、室温中に取り出して冷却し、透明な基板上に補償板6を得た。該補償板6の膜厚は $5.5\mu\text{m}$ であった。また屈折率測定により複屈折は 0.08 であり、これと膜厚との積は 440 nm となった。またエリプソメーターを用いて偏光解析を行ったところ、まず正面での見かけのリターデーションは 35 nm であった。進相軸はラビング方向と 2° ずれたフィルム面内の方に向あった。また実施例1と同様にラビング方向に沿って傾けて見かけのリターデーション値を測定し、平均チルト角が 15° という結果を得た。実施例1および2と同様に、補償板6はTNセルに対し良好な視野角改良効果を発現した。

【0094】(実施例7) 材料7(2.5g)を 17.5 g のジメチルホルムアミドに溶かし 12.5重量\% の溶液を調製した。次いで、ラビングポリイミド膜を有する 15 cm 角のガラス基板上に材料7溶液をスピンドル法により塗布し、次いで 70°C のホットプレート上で乾燥した。乾燥後、オープンで 235°C で 18 分間熱処理した後、室温中に取り出して冷却し、補償板7を得た。該補償板7の膜厚は $3.8\mu\text{m}$ であった。また屈折

率測定により複屈折は0.11であり、これと膜厚との積は420 nmとなつた。またエリプソメーターを用いて偏光解析を行つたところ、まず正面での見かけのリターデーションは18.0 nmであった。進相軸はラビング方向と4°ずれたフィルム面内の方向にあつた。また実施例1と同様にラビング方向に沿つて傾けて見かけのリターデーション値を測定し、平均チルト角が40度という結果を得た。実施例1および2と同様に、補償板7はTNセルに対し良好な視野角改良効果を発現した。

【0095】(実施例8) 材料8(5g)を9.5gのトルエンに溶かし5重量%の溶液を調製した。次いで、ラビングポリイミド膜を有する15cm角のガラス基板上に材料8溶液をスピンドルコート法により塗布し、次いで63°Cのホットプレート上で乾燥した。乾燥後、オープンで21-5°Cで1-5分間熱処理した後、室温中に取り出して冷却し、補償板8を得た。該補償板8の膜厚は0.8 μmであった。また屈折率測定により複屈折は0.10であり、これと膜厚との積は80 nmとなつた。またエリプソメーターを用いて偏光解析を行つたところ、まず正面での見かけのリターデーションは60 nmであった。進相軸とラビング方向は同一方向でフィルム面内の方向にあつた。また実施例1と同様にラビング方向に沿つて傾けて見かけのリターデーション値を測定し、平均チルト角が60度という結果を得た。実施例1および2と同様に、補償板8はTNセルに対し良好な視野角改良効果を発現した。

【0096】(実施例9) 材料9(20g)を80gのクロロホルムに溶かし、20重量%の溶液を調製した。次いで、ラビングポリイミド膜を有する15cm角のガラス基板上に材料9溶液をスピンドルコート法により塗布し、次いで55°Cのホットプレート上で乾燥した。乾燥後、オープンで22.6°Cで3.5分間熱処理した後、室温中に取り出して冷却し、補償板9を得た。該補償板9の膜厚は11.0 μmであった。また屈折率測定により複屈折は0.09であり、これと膜厚との積は990 nmとなつた。次いでエリプソメーターを用いて補償板9の偏光解析を行つたところ、まず正面での見かけのリターデーションは35 nmであった。進相軸はラビング方向と1°ずれたフィルム面内の方向にあつた。また実施例1と同様にラビング方向に沿つて傾けて見かけのリターデーション値を測定し、平均チルト角が10度という結果を得た。実施例1および2と同様に、補償板9はTNセルに対し良好な視野角改良効果を発現した。

【0097】(実施例10) 材料10(4g)を9.6gのクロロホルムに溶かし4重量%の溶液を調製した。次いで、ラビングポリイミド膜を有する15cm角のガラス基板上に材料10溶液をスピンドルコート法により塗布し、次いで65°Cのホットプレート上で乾燥した。乾燥後、オープンで21.0°Cで10分間熱処理した後、室温中に取り出して冷却し、補償板10を得た。該補償板1

0の膜厚は0.5 μmであった。また屈折率測定により複屈折は0.07であり、これと膜厚との積は35 nmとなつた。またエリプソメーターを用いて偏光解析を行つたところ、まず正面での見かけのリターデーションは2.0 nmであった。進相軸はラビング方向と8°ずれたフィルム面内の方向にあつた。また実施例1と同様にラビング方向に沿つて傾けて見かけのリターデーション値を測定し、平均チルト角が48度という結果を得た。実施例1および2と同様に、補償板10はTNセルに対し良好な視野角改良効果を発現した。

【0098】(実施例11) 材料11(7g)を9.3gのクロロホルムに溶かし7重量%の溶液を調製した。次いで、ラビングポリイミド膜を有する15cm角のガラス基板上に材料11溶液をスピンドルコート法により塗布し、次いで63°Cのホットプレート上で乾燥した。乾燥後、オープンで23.5°Cで1.5分間熱処理した後、室温中に取り出して冷却し、補償板11を得た。該補償板11の膜厚は2.3 μmであった。また屈折率測定により複屈折は0.10であり、これと膜厚との積は230 nmとなつた。またエリプソメーターを用いて偏光解析を行つたところ、まず正面での見かけのリターデーションは5.5 nmであった。進相軸はラビング方向と5°ずれたフィルム面内の方向にあつた。また実施例1と同様にラビング方向に沿つて傾けて見かけのリターデーション値を測定し、平均チルト角が28度という結果を得た。実施例1および2と同様に、補償板11はTNセルに対し良好な視野角改良効果を発現した。

【0099】
【発明の効果】本発明の液晶表示素子補償板は、所望の物性、例えば液晶転移点を任意に調整して得ることができるディスコティック液晶材料を利用しているため、液晶ディスプレイ分野において要求される、例えば熱安定性、高温信頼性などの温度特性に優れた補償板を得ることができる。また、所望の液晶材料を得ることができることから、液晶ディスプレイの高性能化などに応じて、その要求に応じた補償板を得ることができるなど技術的価値が高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】ディスコティック液晶材料がとり得る配向形態の模式図。図中の矢印がダイレクターを意味する。

(a)は、ダイレクターが補償板平面に垂直な負の一軸性構造(ホメオトロピック配向)。(b)は、ダイレクターが補償板平面に対して一定角度チルトした負の一軸性構造(チルト配向)。(c)は、ダイレクターが補償板の厚み方向で変化したハイブリッド配向。

【図2】実施例1で得られた、見かけのリターデーション値の測定結果。

【図3】実施例2で得られた、見かけのリターデーション値の測定結果。

【図4】実施例2で用いた液晶表示装置の斜視図。

1. 偏光板
2. 積層体 2
3. 配向固定化したディスコティック液晶材料層
4. 接着層を有するトリアセチルセルロースフィルム
5. TN液晶セル
6. 偏向板の透過軸
7. ポリエーテルエーテルケトンフィルムのラビング方向に対応する方向

*

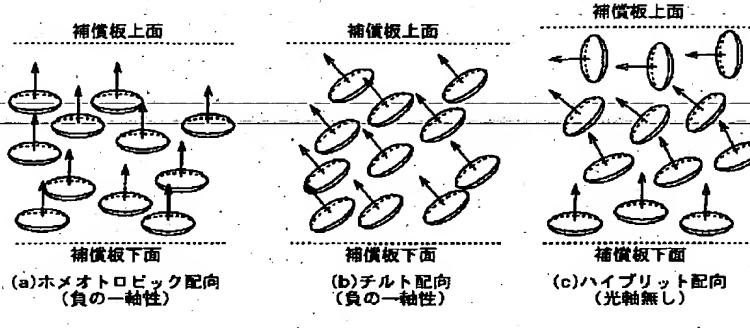
* 8. TN液晶セル基板のラビング方向

【図5】実施例2で得られた視野角特性。図中の曲線がコントラスト100の等コントラスト曲線を示す。3つの同心円は、それぞれ視角 $\theta = 20$ 度、40度および60度を表し、点線で示した十字は、方位角 $\phi = 0$ 度、90度、180度および270度を表す。

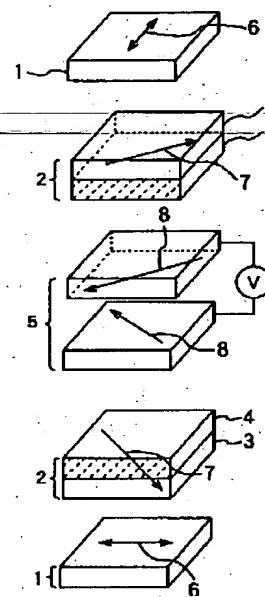
(a) 補償板を用いない場合

(b) 補償板を用いた場合

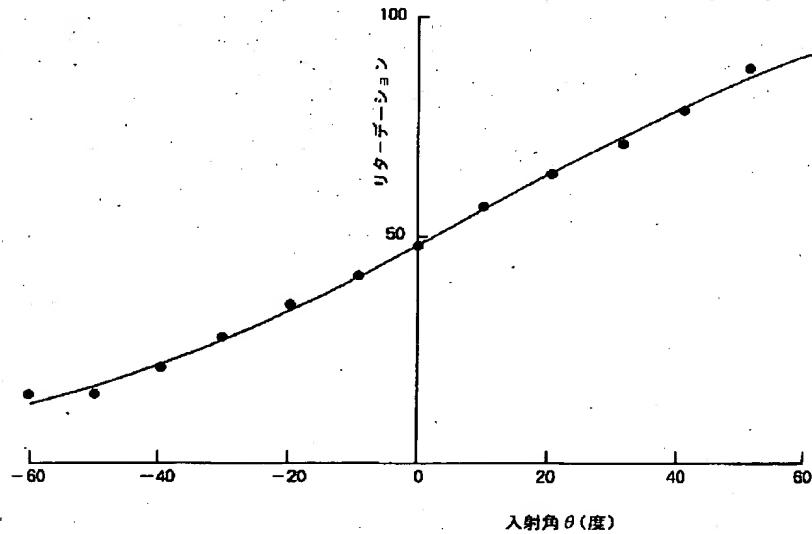
【図1】



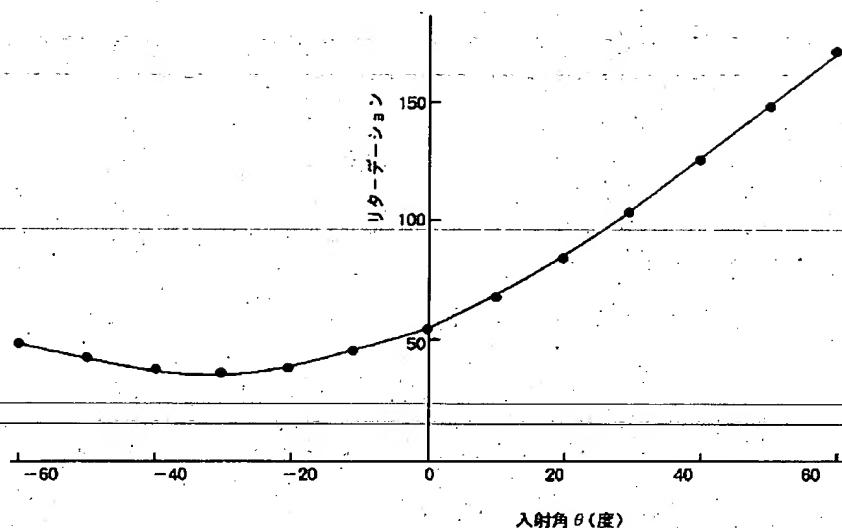
【図4】



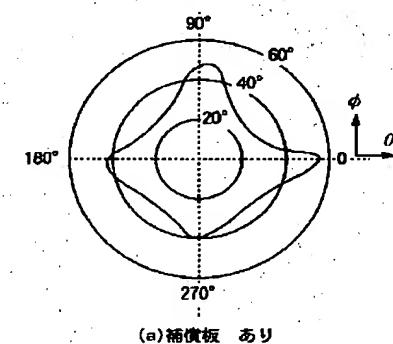
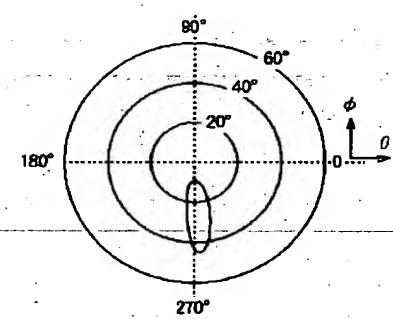
【図2】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 小堀 良浩
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油
油株式会社中央技術研究所内